ÜBER DIE GEWICHTSANALYTISCHE BESTIMMUNG DES KUPFERS

MIT EINEM ANHANG:

BESTIMMUNG DES WASSERGEHALTES DES KUPFERVITRIOLS UND DER DISSOCIATIONSTEMPERATUR VON KUPFERSULFAT

LUDWIG SPRINGER.

Ueber die

Gewichtsanalytische Bestimmung des Kupfers

Mit einem Anhang:

Bestimmung des Wassergehaltes des Kupfervitriols und der Dissociationstemperatur von Kupfersulfat.

Von der

Kgl. Technischen Hochschule zu München

zur Erlangung der Würde eines

DOKTORS DER TECHNISCHEN WISSENSCHAFTEN

(Doktor-Ingenieurs)

genehmigte Dissertation.

ACAD.
LUGD.BAT.
BIBL.

Vorgelegt von

Ludwig Springer

Gepr. Lehramtskandidat für Chemie u. beschr. Naturwissenschaften

aus **Oberschöneberg.**

Referent:

Prof. Dr. Wilhelm Muthmann.

Korreferent:

Prof. Dr. Andreas Lipp.

Tag der Annahme der Dissertation: 29. Juli 1912.

Tag der Prüfung: 1. August 1912.

München.

Buchdruckerei J. Fuller, Weinstrasse 3.

1913.

Dem Andenken

meines † Vaters.

Nachstehende Untersuchungen wurden im anorganisch-chemischen Laboratorium der Kgl. Technischen Hochschule zu München ausgeführt.

Dem Leiter desselben, meinem hochverehrten Lehrer und Chef Herrn Professor Dr. Wilhelm Muthmann sage ich an dieser Stelle den verbindlichsten Dank für das wohlwollende Interesse, das er mir während der Ausführung der Arbeit stets entgegenbrachte; ebenso Herrn Professor Dr. Johann Hofer, der mich bei der Ausführung des elektrolytischen Teils derselben mit seinem Rate unterstützte, sowie Herrn Dr. Karl Daniel, Assistent am genannten Laboratorium, auf dessen Anregung hin und unter dessen Leitung die vorliegende Arbeit entstand.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41546317_0029

Inhaltsverzeichnis.

Seite

Einleitung 1
Kontrollmaterial und verwendete Konstanten 2

I. Abschnitt:

Bestimmung des Kupfers nach vorhergegangener Fällung als Sulfid mit Schwefelwasserstoff 3
a) Ueber die Umwandlung von Kupfersulfid in Kupferoxyd durch Abrösten 3

Literaturangaben.

1. Versuche zur allgemeinen Orientierung mit besonderer Berücksichtigung des Schwefel- und Chlorgehaltes der Röstprodukte sowie der Dissociation des Kupferoxyds — möglichste Vereinfachung des Abröstverfahrens 6
2. Versuche über die Fällung des Kupfers als Sulfid unter Variation der Metallkonzentration 23
3. Versuche zur Ueberführung von Kupfersulfid in Kupferoxyd nach dem Strell'schen Verfahren 27
4. Kurzgefasste Angabe für die praktische Ausführung einer Kupferbestimmung nach dem Abröstverfahren 31
5. Endergebnis der Untersuchungen über die Umwandlung von Kupfersulfid in Oxyd durch Abrösten 34

b) Ueber die Umwandlung von Kupfersulfid in Kupfersulfür nach der Rose-Methode 36

Literaturangaben.

1. Bestimmungen von Kupfer als Sulfür in einem nur mit Schwefelsäure getrockneten Wasserstoffstrom 39
2. Bestimmungen nach der Rose-Methode in einem sorgfältig gereinigten Wasserstoffstrom 40

Endergebnis 45

II. Abschnitt:

Ueber die Bestimmung des Kupfers als Oxyd nach der Fällung mit Alkalihydroxyden 46
1. Fällungen mit 1 n. Kalilauge 48
2. Fällungen mit 1 n. Natronlauge 50
3. Versuche unter Aenderung der Metallkonzentration . . . 52
4. Fällungen mit starkem Alkalihydroxyd, sowie bei Gegenwart von Alkalinitraten 54

Endergebnis 54

Seite

III. Abschnitt:

Ueber die elektrolytische Bestimmung des Kupfers 57
a) Abscheidung von Kupfer aus salpetersaurer Lösung in einer Platinschale 57
b) Abscheidung von Kupfer aus schwefelsaurer Lösung auf einer Drahtnetzelektrode (nach F. Foerster) . . . 62
1. (A) Versuche unter Normalbedingungen (mit verschiedener Variation der Metallkonzentration) 64
2. (B) Versuche zur Erreichung einer möglichst quantitativen Fällung (durch lange Elektrolysendauer oder höhere Stromstärke oder Aenderung des Fällungsvolumens) 68
3. (C) Versuche zur Erforschung der Ursachen der Unvollständigkeit der Fällung (Einfluss überschüssiger Schwefelsäure und grösserer bereits abgeschiedener Kupfermengen) 74
Versuche unter Zugabe von Alkohol und Variation der Schwefelsäurekonzentration 80
Endergebnis 84

Schluss:

Vergleich der geprüften Kupferbestimmungsmethoden hinsichtlich ihrer Genauigkeit und Verwendbarkeit 87

Anhang:

Bestimmung des Wassergehaltes des Kupfervitriols und der Dissoziationstemperatur des Kupfersulfats, Bestimmung von Kupfer als Sulfat 90

Literaturangaben.

a) Versuche zur Bestimmung der ersten 4 Moleküle Kristallwasser 93
b) Versuche zur Bestimmung des Gesamtwassergehaltes des Kupfervitriols und dessen beginnender Dissoziationstemperatur 98
c) Versuche zur Bestimmung von Kupfer als Sulfat (nach Recoura) 102

Einleitung.

Wenn man bez. der gewichtsanalytischen Bestimmung des Kupfers die Lehrbücher der analytischen Chemie und die einschlägige Literatur zu Rate zieht, so fehlt es keineswegs an durchaus brauchbaren Verfahren zur quantitativen Bestimmung des Kupfers. Allein einerseits bedurften einzelne dieser Methoden, wie die Bestimmung des Kupfers mit Alkali, die Rose'sche Methode, die elektrolytische Abscheidung des Kupfers, wohl noch einer Prüfung hinsichtlich ihrer Empfindlichkeit und Genauigkeit, andererseits sollte versucht werden, gerade die in vielen Fällen einfachste, aber noch in ihren Anfängen steckende Bestimmungsmethode des Kupfers durch Ueberführung des mit Schwefelwasserstoff gefällten Sulfids in Oxyd für die analytische Praxis auszuarbeiten.

Über die Bestimmung des Kupfers mit unterphosphoriger Säure nach Mawrow; Muthmann[1]) wurden keine Versuche angestellt, da über dieses Thema soeben (1911) von J. Hanus und A. Soukup (Prag)[2]) eine umfangreiche Arbeit erschienen ist; dagegen wurden die beiden älteren Verfahren zur quantitativen Kupferbestimmung, die Rose'sche Methode und die Fällung mit Alkali genau geprüft, besondere Aufmerksamkeit und Sorgfalt aber wurden auf die jetzt wohl am meisten gebrauchten Kupferbestimmungen verwendet, nämlich die Abscheidung des Kupfers durch Elektrolyse, und das Abröstverfahren. Schliesslich wurden noch Untersuchungen über die Bestimmung des Wassergehaltes und die Dissoziationstemperatur des Kupfervitriols, sowie die Bestimmung des Kupfers als Sulfat ausgeführt.

[1]) Zeitschrift f. anorg. Chemie **11**, 268 (1896).

[2]) Zeitschrift f. anorg. Chemie **70**, 282 (1911).

1877 bezw. **1879** veröffentlichte Hempel[1]) eine briefliche Mitteilung Wolffs, welcher einen Kupfersulfidniederschlag durch einfaches Glühen bei genügend hoher Temperatur in dem gewöhnlichen Muffelofen unter starkem Luftzutritt in Oxyd überführt und empfiehlt zu diesem Zweck einen von ihm konstruierten Gasofen mit Oxydationsvorrichtung. Allein M. Strell[2]) hat 1908 darüber genaue Versuche angestellt und gefunden, dass grössere Sulfidmengen (0,4780 g Cu S) weder im Muffelofen, noch im Hempel'schen Oxydationsofen glatt in Kupferoxyd übergeführt werden können und dass sich der Hempelofen auch zur Abröstung kleinerer Sulfidniederschläge nicht eignet, indem trotz Einhaltens der gegebenen Gebrauchsvorschriften keine Gewichtskonstanz, viel weniger brauchbare Werte erzielt werden konnten.

1881 gibt T. Morrell[3]) an, dass Kupfersulfid unter Zusatz von Ammoniumnitrat geglüht oder mit einigen Tropfen rauchender Salpetersäure erwärmt und dann 2—3mal mit Ammoniumcarbonat geglüht wird.

1889 erschien eine briefliche Mitteilung von C. Holthof[4]) folgenden Inhalts: „Beim Arbeiten mit Mengen von 0,18—0,22 g Niederschlag — vermutlich ist darunter der schliessliche Oxydniederschlag verstanden — fand ich, dass gefälltes Kupfersulfid noch feucht in den Porzellantiegel gebracht und genau nach dem Bunsen'schen Verfahren behandelt, bereits beim Veraschen des Filters, also bei noch mässiger Temperatur des Tiegels, unter Erglühen leicht und schnell in Kupferoxyd übergeht, sodass nach darauffolgendem Durchglühen des ganzen Tiegels auf einem guten Brenner während 7—10 Minuten sich weder bei erneutem Glühen eine weitere Gewichtsabnahme ergibt, noch in dem mit Säure aufgenommenen Rückstand eine Spur Schwefelsäure nachzuweisen ist, trotz wenig Säure, passender Verdünnung und tagelangem Stehen. Offenbar ist die leichte Umwandlung

[1]) Z. f. analyt. Chemie; 16, 454 und 18, 404.

[2]) M. Strell, Dissertation 1908.

[3]) Chemisches Zentralblatt 12, 10, (1881) bez. Journ. Am. Chem. Soc. II. 146.

[4]) Z. f. analyt. Chemie 28, 680.

des Kupfersulfids durch die bei niedriger Temperatur erfolgende und durch den noch ausserordentlich feinen und lockeren Zustand der Masse begünstigte leichte Oxydation direkt zu Kupferoxyd bedingt, während beim Erhitzen des bereits getrockneten Kupfersulfids die Oxydation erst bei höherer Temperatur und unter Bildung von Kupfersulfat stattfindet, das dann erst sehr schwierig wieder in Kupferoxyd zurückzuführen ist."

1894 versuchte F. W. Schmidt[1]) die Umwandlung des Kupfersulfids in Kupferoxyd durch Zusatz von ammoniakalischem Quecksilbercyanid zu begünstigen; die Resultate sind aber trotz des Schwefelsäuregehaltes fast immer zu niedrig.

1908 hat M. Strell[2]) eine Versuchsreihe zur direkten Ueberführung von Kupfersulfid in Kupferoxyd unter Einhaltung gewisser Bedingungen ausgeführt und unter Anwendung von nicht mehr als ca. 0,3 g Kupferoxyd sehr gute Resultate erhalten; auf diese Kupferbestimmungen soll später noch genauer eingegangen werden.

Schliesslich vergleiche man noch die Angaben in den Lehrbüchern der analytischen Chemie, besonders „Konink-Meineke, Quant. Analyse II, S. 18 (1895)" und „Treadwell, Lehrbuch der analytischen Chemie II (1911)".

Die nachfolgenden Versuche wurden nun im allgemeinen folgendermassen ausgeführt: Der Kupfervitriol wurde, da seine Unveränderlichkeit beim freien Daliegen während langer Zeit unter normalen Temperatur-, Druck- und Feuchtigkeitsverhältnissen festgestellt worden war (siehe Wasserbestimmungen des Kupfervitriols), unmittelbar aus einem Wägegläschen in ein Becherglas von 200 ccm Inhalt abgewogen, in 100 ccm 1 n. Salzsäure gelöst, diese Lösung auf 70 bis 80° erwärmt und dann ohne das Erhitzen fortzusetzen, 20 Min. ein ziemlich rascher Schwefelwasserstoffstrom eingeleitet, der Niederschlag ca. 5 Min. absitzen gelassen, filtriert, dann meist zuerst mit $\frac{1}{10}$ n. Salzsäure, hierauf mit reinem Wasser ausgewaschen. Filtrat, salzsaures Waschwasser und das Wasch-

[1]) Berichte der d. chemischen Gesellsch. **27** I, 225.
[2]) M. Strell, Dissertation 1908.

wasser mit gewöhnlichem Wasser wurden meist getrennt aufgefangen, wieder ca. 1 n. salzsauer gemacht, auf 70 —80° erwärmt, Schwefelwasserstoff eingeleitet und dann ca 12—16 Stunden stehen gelassen und so auf einen eventuellen Niederschlag von Kupfersulfid geprüft.

Die erhaltene Hauptmenge des Kupfersulfidniederschlages wurde im Trockenschrank bei ca. 100° getrocknet; die Bestimmungen wurden gewöhnlich in einem dickwandigen (ca. 1 1/4 mm) Rose'schen Porzellantiegel von 3 cm oberer innerer Weite und 4 cm Höhe ausgeführt, während des Glühens[1]) bei schiefliegendem Tiegel ohne Deckel zwecks reichlicher Luftzufuhr, zum Wägen wurde ein gewöhnlicher Deckel aufgelegt. Später wurden einzelne Bestimmungen auch in Porzellantiegeln von anderer Form und in Platintiegeln ausgeführt. Die Filterasche wurde bei allen Berechnungen in Abzug gebracht.

I. Versuche zur allgemeinen Orientierung mit besonderer Berücksichtigung des Schwefel- und Chlorgehaltes der Röstprodukte sowie der Dissociation des erh. Kupferoxyds — möglichste Vereinfachung des Abröstverfahrens.

Um eine einheitliche Beurteilung zu ermöglichen, wurde für die meisten der Versuche ungefähr soviel Kupfervitriol abgewogen als 100 ccm einer $\frac{1}{10}$ n. Kupferlösung entspricht (genau 1,2486 g Kupfervitriol).

	Versuch 1	Versuch 2
Angew. CuO:	0,4037 g	0,4357 g

Die Sulfidniederschläge wurden 1 Stunde im Trockenschrank getrocknet, sodass das Filter eben trocken, der Niederschlag selbst noch feucht war. Bei Versuch 1 wurde die Hauptmenge zuerst aus dem Filter herausgebracht und dieses für sich verascht, bei Versuch 2 wurde Filter samt Nieder-

[1]) Das Glühen wurde in allen Fällen auf einem Gebläse oder mit einem Teclu-Brenner, Münchener Ausführung, ausgeführt, welch letzterer es gestattet, eine grosse, stark rauschende Flamme anzuwenden.

schlag verascht; bei dieser Vorröstung wurde zuerst eine ganz schwache Flamme genommen, aber immer stärker werdend, zuletzt mit stark rauschendem Brenner. Dann wurden beide Proben mit einem Glasstäbchen möglichst zerkleinert und sofort auf dem Gebläse erhitzt, wobei Anschmelzen eintrat.

30 Min. über d. Gebläse erhitzt CuO: 0,4029 g 0,4345 g
20 „ „ „ „ „ „ : 0,4030 „ 0,4346 g

Das getrennte Veraschen von Filter und Niederschlag bedingt also keinen grossen Unterschied; beide Proben geben Schwefelsäurereaktion.

	Versuch 3	Versuch 4
Angew. CuO:	0,4242 g	0,4184 g

Die Sulfidniederschläge wurden wie vorher bei Versuch 2 abgeröstet:

30 Min. auf d. Gebläse CuO:	0,4237 g	0,4172 g
30 „ „ „ „ „ :	0,4230 „	0,4170 „
30 „ „ „ „ „ :	0,4232 „	0,4173 „

Die Lösung des Glührückstandes zeigt wieder Spuren von Schwefelsäurereaktion.

Die bisherigen Versuche ergaben, dass beim Abröstverfahren nach den von Konink-Meineke und Treadwell gegebenen Vorschriften schliesslich zwar ein annähernd konstantes, aber zu niedriges Gewicht erhalten wird, obwohl das Glühprodukt immer schwefelsäurehaltig ist. Sehr misslich ist ferner immer das am Anfang des Abröstens auf dem Bunsenbrenner eintretende Anbacken[1]) der Proben an der Tiegelwand und am Tiegelboden, nicht zu verwechseln mit dem Anschmelzen der Proben am Tiegelboden beim nachfolgenden Glühen auf dem Gebläse. Bei den folgenden Versuchen sollte auf Beseitigung dieser Misstände hingearbeitet und besonders durch Aenderung der Rösttemperatur Erfahrungen über den Einfluss derselben auf das Resultat gesammelt werden.

[1]) Das „Anbacken" besteht in einem leichten Ankleben des schwach gesinterten Röstproduktes an der Tiegelwand und am Tiegelboden, wovon es ziemlich leicht mit einem Glasstäbchen wieder losgelöst werden kann, ohne dass Kupferoxydteilchen in der Glasur eingeschmolzen bleiben.

	Versuch 5	Versuch 6
Angew. CuO:	0,4020 g	0,4011 g

Die Kupfersulfidniederschläge wurden bis zum Verschwinden der Chlorreaktion ausgewaschen, dann wieder eine Stunde getrocknet, Filter samt Niederschlag verascht, dann zerkleinert und vorsichtig fertiggeröstet, wobei anfangs wieder Anbacken stattfindet. Dann wurde nur mit stark rauschendem Brenner, ohne Gebläse weiter geglüht, dazwischen immer wieder zerkleinert.

30 Min. über dem Brenner CuO:	0,4013 g	0,4003 g
30 „ „ „ „ „ :	0,4014 „	0,4004 „
30 „ „ „ „ „ :	0,4012 „	0,4005 „

Beim Glühen fand leichtes Anbacken, aber kein Anschmelzen mehr statt. Daher lösen sich auch beide Röstprodukte vollständig mit Salzsäure aus dem Tiegel heraus, geben aber wieder schwache Schwefelsäurereaktion.

	Versuch 7	Versuch 8
Angew. CuO:	0,4077 g	0,4027 g

Die Ausfällung des Niederschlages erfolgte wie vorher, der eine Stunde getrocknete, aber noch feuchte Niederschlag wurde samt Filter möglichst vollständig verascht, dann zerkleinert, worauf bei nachfolgendem vorsichtigem Erwärmen wieder etwas Anbacken stattfindet, dann nochmals etwas losgelöst und zerkleinert, worauf das Anbacken allmählich nachlässt. Dann wurde teils über stark rauschendem Brenner, teils über dem Gebläse geglüht:

30 Min. üb. d. Brenner gegl. CuO:	0,4053 g	0,3995 g
30 „ „ „ „ „ :	0,4063 „	0,4012 „
20 „ „ „ Gebläse „ „ :	0,4067 „	0,4015 „
30 „ „ „ Brenner „ „ :	0,4068 „	0,4016 „
20 „ „ „ Gebläse „ „ :	0,4069 „	0,4018 „
60 „ „ „ Brenner „ „ :	0,4068 „	0,4018 „

Beim Auflösen des Glühproduktes in Salzsäure bleiben wieder kleine Reste eingeschmolzen, die Lösungen selbst zeigen wieder Schwefelsäurereaktion.

Die beiden letzten Versuche zeigen, dass sich die Umwandlung von Kupfersulfid in Kupferoxyd als ein langsamer Röstprozess erweist; die einzelnen Wägungen

zeigen steigende Tendenz, was wohl darauf zurückzuführen ist, dass Filterkohle und Röstgase anfangs starke Reduktion bewirken. Ferner ergeben die vier letzten Versuche, dass durch Glühen mit einem stark rauschenden Brenner dasselbe Resultat zu erzielen ist, wie beim Glühen über dem Gebläse; letzteres hat sogar noch den Nachteil, dass immer kleine Kupferoxydmengen in die Glasur des Tiegelbodens einschmelzen und selbst mit Königswasser nicht mehr zu entfernen sind. Daher empfiehlt es sich schon aus diesen Gründen — später werden wir noch sehen, dass das Glühen über dem Gebläse auch noch Dissociation des Kupferoxyds verursacht — das Kupferoxyd nicht auf dem Gebläse, sondern nur auf einem guten Brenner zu glühen.

Die Resultate selbst aber sind trotz etwas Schwefelsäuregehaltes konstant um ca. 1 mg zu niedrig. Eine Erklärung für diese Erscheinung wurde zunächst darin gesucht, dass das aus Salzsäurelösung gefällte Sulfid etwas Chlor enthalte und dass dieser Chlorgehalt beim Abrösten vielleicht eine Verflüchtigung kleiner Kupfermengen zur Folge habe. Zur näheren Untersuchung dieser Verhältnisse wurden entsprechende Versuche angestellt.

In einem Sulfidniederschlag, der bis zum Verschwinden der Cl-Reaktion ausgewaschen worden war, wurde durch qualitative Prüfung auf Cl (Zersetzen mit Salpetersäure, Auffangen in Kalilauge, Versetzen mit Silbernitrat) doch noch verhältnismässig viel Chlor festgestellt und in zwei anderen Proben auch annähernd quantitativ bestimmt. Zwei weitere Versuche ergaben aber, dass beim Erhitzen des noch Cl-haltigen Sulfidniederschlages in einer Glasröhre (entsprechend dem Abrösten) das vorhandene Chlor vollständig fortgeht, ohne dass sich damit auch nur eine Spur von Kupfer verflüchtigt; daher hat jetzt auch das Auswaschen des Niederschlages mit Wasser bis zum Verschwinden der Cl-Reaktion keinen Zweck.

Der Grund für die zu niedrigen Resultate konnte also nur mehr in dem Abröstverfahren selbst liegen. (Allerdings wurde

auch an einen Gehalt des Kupfervitriols an eingeschlossener Mutterlauge gedacht; allein andere nebenher angestellte Versuche, Wassergehaltsbestimmungen und elektrochemische Versuche, sprachen dagegen.) Zunächst wurden nun auch bei weiteren Proben durch kleine Modifikationen beim Abrösten, das ja in seinem Anfangsstadium bis jetzt immer grosse Vorsicht erforderte, viel höhere, fast theoretisch richtige Werte erhalten.

	Versuch 9	Versuch 10
Angew. Cu O:	0,4096 g	0,4106 g

Die Proben wurden wie früher gefällt, aber nur bis zum Verschwinden der sauren Reaktion ausgewaschen, der Niederschlag 1 Stunde getrocknet, dann verascht und nach dem Zerkleinern fertig geröstet, wobei immer wieder Anbacken stattfindet, schliesslich noch weiter je 30 Minuten geglüht, dazwischen immer wieder zerkleinert.

30 Min. üb. d. Brenner gegl. Cu O:	0,4099 g	0,4110 g
30 „ „ „ „ „ „ :	0,4099 „	0,4105 „
30 „ „ „ „ „ „ :	0,4099 „	— „

Auf Schwefelsäure wurde diesmal nicht geprüft.

	Versuch 11	Versuch 12
Angew. Cu O:	0,4074 g	0,4069 g

Ausfällung, Abrösten und Glühen des Niederschlages wie vorher, Filtrate und Waschwasser waren vollständig kupferfrei.

30 Min. üb. d. Brenner gegl. Cu O:	0,4076 g	0,4069 g
60 „ „ „ „ „ „ :	0,4074 „	0,4069 „
60 „ „ „ „ „ „ :	0,4074 „	0,4069 „

Die Schwefelsäure-Prüfung ergab eine kleine Menge Bariumsulfat, sodass die Resultate etwas zu hoch sind.

	Versuch 13	Versuch 14
Angew. Cu O:	0,4048 g	0,4045 g

Die beiden Proben wurden wie früher gefällt — Filtrate und Waschwasser sind völlig kupferfrei — die Niederschläge 1 Stunde getrocknet, auch sonst beim Abrösten die gleichen Beobachtungen gemacht. Nach dem Vorrösten und Zerkleinern wurde teils über dem Brenner, teils über dem Gebläse geglüht, um zu versuchen, ob sich die höheren Resultate auch über dem

Gebläse konstant erhielten; dabei zeigte sich dann allerdings eine kleine Abnahme:

30	Min.	üb.	d.	Brenner	gegl.	Cu O:	0,4048 g	0,4047 g
45	„	„	„	„	„	„ :	0,4048 „	0,4048 „
20	„	„	„	Gebläse	„	„ :	0,4047 „	0,4045 „
30	„	„	„	„	„	„ :	0,4044 „	0,4043 „
30	„	„	„	„	„	„ :	0,4044 „	0,4044 „
30	„	„	„	„	„	„ :	0,4045 „	0,4045 „

Beim Auflösen in Salzsäure bleibt natürlich wie früher nach dem Glühen über dem Gebläse ein kleiner Rest im Tiegelboden eingeschmolzen Besondere Sorgfalt wurde von jetzt ab immer auf die Schwefelsäureprüfung verwendet. Jedesmal wurde der Glührückstand mit heisser 6 n. Salzsäure gelöst, dann die Lösung ca. 1 n. salzsauer gemacht und in der Hitze mit Bariumchlorid versetzt. Die beiden letzten Lösungen zeigen so nach $^1/_2$ stündigem Stehen noch keinen Niederschlag, wohl aber nach 16 Stunden Stehen wieder eine kleine Menge Bariumsulfat.

Da bei den vier letzten Versuchen ungefähr theoretische Resultate erhalten wurden, die allerdings durch den Schwefelsäuregehalt etwas erniedrigt werden, so wurde bei den folgenden Versuchen darauf gesehen, neben möglichst einfacher Gestaltung des Abröstens besonders den Einfluss des Schwefelsäuregehaltes auf die Richtigkeit des Resultates zu bestimmen.

	Versuch 15	Versuch 16
Angew. Cu O:	0,4087 g	0,4351 g

Beide Proben wurden wie früher gefällt, Filtrate und Waschwasser sind kupferfrei. Die Sulfidniederschläge wurden noch feucht verascht und dann zerkleinert, worauf es durch langsames Anwärmen und Beibehalten dieser niedrigen Temperatur für kurze Zeit erreicht wurde, dass die Proben bei darauffolgendem starken Erhitzen fast nicht mehr anbacken; darauf wurde weitergeglüht:

3	Std.	üb.	d.	Brenner	gegl.	Cu O:	0,4087 g	0,4350 g
$1^1/_2$	„	„	„	„	„	„ :	0,4087 „	0,4351 „
1	„	„	„	Gebläse	„	„ :	0,4085 „	0,4349 „

Beim Glühen über dem Gebläse erfolgt also wieder eine kleine Gewichtsabnahme und Anschmelzen; das Glühprodukt enthält wieder Schwefelsäure, welche als Bariumsulfat bestimmt wurde; dessen SO_3-Gehalt muss von dem gefundenen Kupferoxydwert abgezogen werden.

Gefunden Bariumsulfat =	0,0011 g	0,0013 g
— SO_3:	0,0004 „	0,0004 „
Daher wirklicher Kupferoxydwert:	0,4081 g	0,4345 g

	Versuch 17	Versuch 18
Angew. Cu O:	0,4015 g	0,4106 g

Beide Proben wurden wie früher gefällt, die Niederschläge feucht verascht und dann wie vorher fertiggeröstet, was unter Anwendung genannter Vorsicht ganz leicht geht, dann nur über dem Brenner geglüht:

40 Min. üb. d. Brenner gegl. Cu O:	0,4016 g	0,4107 g
3 Std. „ „ „ „ „ :	0,4015 „	0,4105 „
1 „ „ „ „ „ „ :	0,4016 „	0,4105 „

Die Schwefelsäureprüfung ergibt folgende Werte an

SO_3:	0,0005 g	0,0004 g
daher wirklicher Cu O-Wert:	0,4011 „	0,4101 „

	Versuch 19	Versuch 20
Angew. Cu O:	0,4055 g	0,4025 g

Die erhaltenen Sulfidniederschläge wurden ohne zu trocknen noch ganz nass vorsichtig verascht und wie vorher abgeröstet und geglüht:

1 Std. üb. d. Brenner gegl. Cu O:	0,4056 g	0,4026 g
1 „ „ „ „ „ „ :	0,4055 „	0,4023 „
2 „ „ „ „ „ „ :	0,4057 „	0,4024 „

Die Glühprodukte zeigen wieder schwache Schwefelsäurereaktion.

Bis jetzt war es endlich gelungen, freilich immer noch unter Anwendung gewisser Vorsicht und Umständlichkeit beim Abrösten konstante annähernd brauchbare, allerdings nach Abzug des Schwefelsäuregehaltes noch etwas zu niedrige Resultate zu erhalten.

Bei den nachfolgenden Versuchen handelte es sich also noch darum, die Abröstmethode möglichst zu vereinfachen und entweder den Schwefelsäuregehalt ganz zu beseitigen oder wenigstens nach Abzug des Schwefelsäuregehaltes theoretisch richtige Resultate zu erhalten.

Qualitative Versuche zum Abröstverfahren.

Letztgenanntes Ziel wurde durch verschiedene Versuche zur Ueberführung von Kupfersulfid in Oxyd auf nur qualitativem Wege erreicht. Hiebei wurde nämlich beobachtet, dass der Röstprozess viel glatter von statten geht, wenn nach dem feuchten Veraschen des Niederschlages vor dem Zerkleinern noch längere Zeit weiter geglüht wird, bis die Proben möglichst in schwarzes Oxyd übergegangen sind. Durch das lange erste Glühen vor dem Zerkleinern wird ein eigentliches „Vorrösten" überflüssig, d. h. die Proben konnten nach dem Veraschen und Zerkleinern ohne besondere Vorsicht — ohne vorsichtiges Anwärmen oder öfteres Drehen des Tiegels — sofort mit vollem Brenner weiter erhitzt und so fertiggeröstet werden, wobei sie nicht mehr anbacken noch anschmelzen, sondern ein feines, schwarzes Pulver bleiben.

Das Zerkleinern der Proben selbst ist, wie zwei quantitative Versuche ergaben, unbedingt notwendig; sonst bleiben auch nach stundenlangem Glühen über dem Bunsenbrenner (und auch über dem Gebläse) die Resultate trotz Schwefelsäure-Gehaltes noch ca. 1 ½ mg zu niedrig.

Bei diesen Versuchen wurde ferner noch festgestellt, dass die Entfernung der letzten Spuren des Schwefels aus dem Röstprodukt weder durch starkes anhaltendes Glühen über dem Brenner und dem Gebläse nach möglichst feinem, oftmaligem Pulverisieren noch auch durch öfteren Zusatz von Ammoniumkarbonat erreicht werden kann.

Dafür aber waren nun die beiden wichtigsten Bedingungen für ein einfaches und glattes Abrösten des Kupfersulfids gefunden, nämlich feuchtes Ver-

aschen des Niederschlages und Einhaltung einer bestimmten Glühdauer beim Veraschen des Filters samt Niederschlag vor dem Zerkleinern (sogenanntes Vorrösten).

Ersteres, das feuchte Veraschen des Niederschlages, ist nötig, weil nur so die unbedingt notwendige Zerkleinerung der Proben leicht möglich ist.

Letzteres, das Einhalten einer bestimmten Glühdauer, ist dahin zu verstehen, dass beim Veraschen des Niederschlages vor dem Zerkleinern einerseits nicht zu kurz geglüht wird — bei den gewöhnlichen Kupferoxydmengen von ca. 0,4 g mindestens 45 Minuten, bis die Proben möglichst schwarze Farbe zeigen — weil sonst das Fertigrösten wegen des Anbackens Schwierigkeiten macht, anderseits aber auch nicht zu lange — bei den gewöhnlichen Kupferoxydmengen von ca. 0,4 g höchstens 50—60 Minuten — weil sonst die Proben zu hart werden und damit die unbedingt notwendige Zerkleinerung wieder nicht möglich wäre.

Wie die nachfolgenden Versuche mit verschieden grossen Kupfermengen zeigen, werden unter Einhaltung dieser einfachen Bedingungen die Resultate nach dem Abröstverfahren im Gegensatz zu den bisherigen Versuchen konstant ein wenig zu hoch, sind aber nach Abzug des immer in kleinen Mengen vorhandenen SO_3-Gehaltes fast theoretisch richtig.

Die gewonnenen Erfahrungen wurden zunächst bei Abröstversuchen in verschiedenen anderen Porzellantiegelformen und Platintiegeln sowie bei Aenderung der Fällungsbedingungen des Sulfides erprobt.

	Versuch 21	Versuch 22
Zwei Versuche in dünnwandigen Berliner Porzellantiegeln No. 0.		
Angew. CuO:	0,3996 g	0,4039 g

Die Sulfidniederschläge wurden wie früher ausgefällt, 10 bis 15 Minuten getrocknet, in Berliner Tiegel No. 0 verascht, dabei wurden zur Verhütung des Verspritzens der feuchten

Niederschläge dieselben im Tiegel mit einem Stückchen Filtrierpapiers von der Grösse des Tiegelquerschnittes bedeckt, was auch sonst sogar bei der höheren Form der Rosetiegel bei grösseren Kupferoxydmengen zu empfehlen ist, dann 1 Stunde mit starkem Brenner geglüht, was aber etwas zu lang ist; denn die Proben lassen sich nur schwierig zerkleinern, schliesslich über dem Brenner und dem Gebläse geglüht:

1 1/2 Std. üb d. Brenner gegl. Cu O:	0,3992 g	0,4031 g
1 „ „ „ „ „ „ :	0,3990 „	0,4033 „
1 „ „ „ „ „ „ :	0,3991 „	0,4034 „
2 „ „ „ „ „ „ :	0,3992 „	0,4035 „
1 „ „ „ Gebläse „ „ :	0,3946 „	0,3995 „
1/2 „ „ „ „ „ „ :	0,3949 „	0,4005 „

Die Lösungen der Glühprodukte geben wieder geringe Schwefelsäurereaktion, jedoch löste sich aus den Tiegeln nicht alles heraus, weil ein Rest im Tiegelboden eingeschmolzen war, wie bei früherem Glühen über dem Gebläse. Zudem aber blieben selbst beim Kochen in konzentrierter Salzsäure kleine schwarze Körnchen ungelöst und schliesslich bleiben noch weisslich gelbliche Flitter zurück, die sich auch mit K-Chlorat oder Königswasser nicht lösen; letztere sind wahrscheinlich Tiegelteilchen.

Die in dem dünnwandigen Berliner Tiegel No. 0 erhaltenen Resultate sind also schon ohne Abzug des Schwefelsäuregehaltes und beim blossen Glühen über einem starken Brenner zu niedrig; beim weiteren Erhitzen über dem Gebläse tritt noch ein plötzlicher Gewichtssturz ein, verhältnismässig noch viel bedeutender als beim Erhitzen im Rosetiegel unter gleichen Umständen (s. Versuche 13 bis 16). Diese niedrigen Resultate sind wohl nicht auf eine Reduktion durch die Röstgase zurückzuführen — sonst müssten sie ja auch beim Glühen im Rosetiegel auftreten — sondern auf eine bereits eintretende Dissociation des Kupferoxyds; in den dünnwandigen Berliner Tiegeln No. 0 erreicht das Glühprodukt eine höhere Temperatur als in dem bisher gebrauchten viel stärkeren Rosetiegel über dem gleichen Brenner. Für Dissociation des Kupferoxyds spricht auch die Unlöslich-

keit der kleinen schwarzen Körnchen in Salzsäure; diese unlöslichen schwarzen Körnchen dürften wohl aus niedrigeren Oxyden des Kupfers bestehen. Literaturangaben sagen auch: „Bei einer dem Schmelzpunkt des Kupfers naheliegenden Temperatur verliert Kupferoxyd Sauerstoff und geht in Cu_5O_3 über“ [1]) — ferner „Kupferoxyd schmilzt bei sehr hoher Temperatur unter Bildung von Oxyduloxyden“ [2]) und „bei der Erhitzung von Kupferoxyd auf Rotglut entsteht Cu_2O, bei höherer Temperatur bildet sich unter O — Abgabe Cu_3O, das in Säuren und selbst in kochendem Königswasser unlöslich ist“. [3])

Die dünnwandigen Berliner Porzellantiegel No. 0 können also zur Bestimmung des Kupfers nach dem Abröstverfahren nicht benützt werden, da die Resultate infolge Dissociation des Kupferoxyds zu niedrig ausfallen.

Zwei Versuche in dickwandigen Berliner Porzellantiegeln No. 1.

	Versuch 23	Versuch 24
Angew. CuO:	0,4031 g	0,4152 g

Die beiden Proben wurden wie früher ausgefällt, die Niederschläge 10 Minuten getrocknet und dann in Berliner Porzellantiegel No. 1 verascht, dabei 45 Minuten geglüht, worauf sie sich sehr leicht zerkleinern lassen, dann unter noch öfterem Pulverisieren über starker Brennerflamme geglüht. — Bei Versuch 40 wurde noch $2\,^1/_2$ Stunden weiter auf dem Gebläse erhitzt:

1 Std. üb. d. Brenner gegl. CuO:	0,4030 g	0,4150 g
2 „ „ „ „ „ „ :	0,4031 „	0,4152 „
2 „ „ „ „ „ „ :	0,4032 „	0,4152 „
$1\,^1/_2$ „ „ „ „ „ „ :	0,4033 „	0,4154 „
$1\,^1/_2$ „ „ „ „ „ „ :	0,4033 „	0,4154 „
$2\,^1/_2$ „ „ „ Gebläse „ „ :	0,4024 „	—

Versuch 40, bei welchem noch über dem Gebläse geglüht wurde, zeigt dieselben Erscheinungen wie das in Berliner Tiegel No. 0 geglühte Kupferoxyd: schwarze Körnchen und

[1]) Fresenius, Lehrbuch der quantitativen Analyse I.

[2]) Dammer, Handbuch der anorg. Chemie.

[3]) Bailey und Hoffmann, Chemisches Zentralblatt 61 II. (1890).

weisslich gelbliche Teilchen, welche beide sich auch in kochender Salzsäure nicht lösen, sowie Einschmelzen am Tiegelboden. Die Schwefelsäurereaktion ist sehr schwach. Das Resultat ist, solange nur über der Brennerflamme geglüht wurde, wie beim Rosetiegel etwas zu hoch, nach Abzug des Schwefelsäuregehaltes aber wohl theoretisch richtig.

Versuch 41, bei welchem nur mit der Brennerflamme erhitzt wurde, verhält sich genau so, als ob im Rosetiegel die Bestimmung ausgeführt worden wäre: in Salzsäure löst sich das ganze Glühprodukt ohne Rest auf, die Lösung gibt die gewöhnliche schwache Schwefelsäurereaktion, etwa 0,3 mg SO_3 entsprechend, sodass nach Abzug desselben der theoretische Wert erhalten wird.

Also: in dem dickwandigen Berliner Tiegel No. 1 (fast so dickwandig wie die sonst verwendeten Rosetiegel) werden nach dem Abröstverfahren, wenn nur über einer Brennerflamme geglüht wird, dieselben Resultate erhalten wie im Rosetiegel. Dennoch sind die Rosetiegel wegen ihrer hohen Form dem niederen Berliner Tiegel No. 1 vorzuziehen, da sowohl beim feuchten Veraschen der Niederschläge als auch beim Zerkleinern der Proben ein Verlust viel mehr ausgeschlossen ist.

Der Umstand, dass sich die dickwandigen Berliner Tiegel No. 1 genau so verhalten wie die Rosetiegel ist ein neuer Hinweis darauf, dass die niedrigen Resultate in den dünnwandigen Berliner Tiegeln No. 0, welche eine höhere Temperatur des Glühproduktes ermöglichen, nur durch Dissociation des Kupferoxyds hervorgerufen wird, welche durch Glühen über dem Gebläse noch mehr beschleunigt wird. Daher ist es auch falsch, wenn Treadwell[1]) schreibt: „Man steigert allmählich die Hitze und erhitzt schliesslich über dem Gebläse“ oder Meineke[2]): „Die Ueberführung von Kupfersulfid in Kupferoxyd wird bei möglichst hoher Temperatur, bei welcher etwa entstandenes Sulfat zersetzt wird, beendigt.“

[1]) Treadwell: Analytische Chemie II (1911).

[2]) Konink-Meineke. Quantitative Analyse II. 18. (1895).

Das Glühen des Kupferoxyds darf also nur innerhalb bestimmter Temperaturgrenzen ausgeführt werden; dazu scheint für die Praxis gerade das Erhitzen des Oxydes in einem dickwandigen Rosetiegel über einem Münchener Brenner mit starkrauschender Flamme am besten geeignet.

Versuche nach dem Abröstverfahren in Platintiegeln.

Versuch 25

Angew. Cu O: 0,4029 g

Der Kupfersulfidniederschlag wurde wie gewöhnlich ausgefällt, 15 Minuten getrocknet, alsdann in einem flachen Platintiegel von der ungefähren Grösse und Form der Rosetiegel verascht, dabei nur 25 Minuten geglüht, was aber zu kurz ist, denn nach dem Zerkleinern erfolgt bei weiterem Erhitzen Anbacken und das Abrösten kann nur mit grosser Vorsicht geschehen, weil bei heller Rotglut Anbacken erfolgt.

30 Min. über starkem Brenner gegl. Cu O: 0,4017 g
30 „ „ „ „ „ „ : 0,4014 „
40 „ „ „ „ „ „ : 0,4008 „
80 „ „ „ „ „ „ : 0,4009 „
15 „ „ dem Gebläse stark „ „ : 0,3833 „

Nach dem Glühen über dem Gebläse zeigt die Probe hellgraue metallisch glänzende Flitter, zudem sind harte Körnchen am Tiegelboden angeschmolzen. Allein mit Salzsäure löst sich alles leicht auf, die Lösung gibt die gewöhnliche schwache Schwefelsäurereaktion und der Tiegel scheint ganz rein zu sein, trotzdem beträgt sein Gewicht jetzt ca. 10 mg mehr als vor Gebrauch. Siehe darüber die späteren Versuche!

Versuch 26

Angew. Cu O: 0,4047 g

Der 15 Minuten getrocknete Niederschlag wurde beim Veraschen 45 Minuten geglüht. Darauf lässt er sich sehr leicht zerkleinern und bei weiterem Erhitzen auf Dunkelrotglut backt nichts mehr an, aber schon bei heller Rotglut über dem Brenner. Dabei macht sich am Tiegelboden und an der Wand ein weisser Beschlag bemerkbar, beim Glühen über dem Gebläse treten wieder die hellgrauen Flitter auf.

30 Min. über d. Brenner stark gegl. Cu O: 0,4041 g
45 „ „ „ „ „ „ „ : 0,4040 „
15 „ „ „ Gebläse „ „ „ : 0,3980 „

Die Lösung des Glühproduktes in Salzsäure gibt Spuren von Bariumsulfat, doch bleiben am Tiegelboden schwarze Körnchen und hellgraue Flecken zurück, auch zeigt der Tiegel wieder ein um ca. 3 mg höheres Gewicht; die grauen Flecken verschwinden mit Salpetersäure.

Versuch 27

Angew. Cu O: 0,4024 g

Der 15 Minuten getrocknete Niederschlag wurde ohne Zerkleinerung 1 ½ Stunden mit starkem Brenner geglüht und gewogen (das Gewicht ist ohne Zerkleinerung auch hier zu niedrig), dann wurde mit grosser Mühe zerkleinert und mit dem Brenner zur hellen Rotglut unter öfterem Pulverisieren weiter erhitzt (unter den gleichen Erscheinungen wie vorher).

(vor dem Zerkleinern)

90 Min. über d. Brenner stark gegl. Cu O: 0,3992 g
45 „ „ „ „ „ „ „ : 0,4006 „
60 „ „ „ „ „ „ „ : 0,4007 „
45 „ „ „ „ „ „ „ : 0,4008 „
75 „ „ „ „ „ „ „ : 0,4006 „

Der Glührückstand löst sich mit Salzsäure scheinbar vollständig aus dem Tiegel, die Lösung gibt wieder geringe Schwefelsäurereaktion. Darnach wurde der Platintiegel wieder geglüht und gewogen, worauf er wieder starke Gewichtszunahme zeigt. Hiernach wurde der Tiegel mit Natriumkarbonat ausgeschmolzen, worauf am Tiegelboden eine eigentümliche hellrote Marmorierung erscheint, welche mit heisser Salzsäure verschwindet. Der Tiegel selbst zeigt nach abermaligem Glühen keine Gewichtsabnahme. Erst nach zweimaligem Ausschmelzen mit Bisulfat sinkt das Gewicht des Tiegels auf den ursprünglichen Wert vor dem Gebrauch herab.

Versuch 28

Angew. Cu O: 0,4037 g

Der Kupfersulfidniederschlag wurde im Gegensatz zu den vorigen Versuchen sowohl beim Veraschen, als auch nach

dem Zerkleinern nur mit einer schwachen Brennerflamme geglüht, um zu versuchen, ob nicht auch im Platintiegel unter Einhaltung einer bestimmten niedrigen Temperatur brauchbare Resultate zu erzielen sind:

1 Std. über d. Brenner schwach gegl. Cu O: 0,4033 g
2 „ „ „ „ „ „ „ : 0,4034 „

Die Lösung des Glührückstandes gibt wieder geringe Schwefelsäurereaktion, der Tiegel zeigt diesmal sofort das frühere Gewicht. Das Resultat ist etwas zu niedrig, aber immerhin brauchbar.

Die vier letzten Versuche haben ergeben, dass beim Abrösten des Kupfersulfids in Platintiegeln besonders beim Erhitzen zur hellen Rotglut oder gar über dem Gebläse die Resultate viel zu niedrig und unbrauchbar werden. Die Ursache hievon ist hier ohne Zweifel die Dissociation des Kupferoxyds; die auftretenden hellgrauen, metallisch glänzenden Flitter dürften wohl niedrige Oxyde des Kupfers sein. Diese Erfahrung steht wenigstens im Einklang mit folgender Angabe [1]): „Kupferoxyd hinterlässt in Platintiegeln zur hellen Rotglut erhitzt als Rückstand eine Verbindung $Cu_5 O_3$, nach Schützenberger $Cu_5 O_4$, es liegt aber kein Beweis vor, dass diese Produkte wirkliche chemische Verbindungen sind, sondern wahrscheinlich Gemenge von Cu O und $Cu_2 O$".

Der weissliche Beschlag des Tiegelbodens, das noch zu hohe Gewicht des gebrauchten Tiegels nach dem Behandeln mit Salzsäure, die eigentümliche rote Marmorierung konnte nur konstatiert, aber nicht näher untersucht werden.

Aus diesen Gründen und besonders wegen der viel zu niedrigen Resultate dürfen in der analytischen Praxis zur Bestimmung des Kupfers nach dem Abröstverfahren Platintiegel nicht benützt werden.

Versuche unter Aenderung der Salzsäurekonzentration.

Die folgenden Versuche wurden unter Aenderung der Salzsäurekonzentration mit Beibehaltung des Volumens von 100 ccm

[1]) Favre und Maumené, Chem. Zentralblatt, J. 1884, S. 918.

und der $\frac{1}{10}$ n. Kupferkonzentration ausgeführt, die erhaltenen Kupfersulfidniederschläge wurden wie früher im Rosetiegel bestimmt.

2 n. Salzsäurekonz.:	Versuch 29	Versuch 30
Angew. Cu O:	0,4040 g	0,4051 g

In die Lösung wurde unter Beibehaltung einer Temperatur von 70—80 Grad[1]) 20 Minuten Schwefelwasserstoff eingeleitet und dann filtriert. Die noch feuchten Niederschläge wurden verascht, dabei 40 Minuten geglüht, worauf sich die Proben sehr leicht zerkleinern lassen und bei weiterem starken Erhitzen nicht mehr anbacken:

2 Std. üb. d. Brenner stark gegl. Cu O:	0,4042 g	0,4052 g
1 „ „ „ „ „ „ „ :	0,4042 „	0,4053 „
Gehalt an SO_3:	0,0003 „	0,0003 „
Wirklicher Kupferoxydwert:	0,4039 „	0,4050 „

3 n. Salzsäurekonz.:	Versuch 31	Versuch 32
Angew. Cu O:	0,4064 g	0,4005 g

In die Lösungen wurde bei 40—50 Grad[2]) 20 Minuten Schwefelwasserstoff eingeleitet, Filtrieren und Auswaschen vollzog sich sehr rasch. Die Niederschläge wurden 15 Minuten getrocknet und dann wie vorher weiterbehandelt.

2 Std. üb d. Brenner stark gegl. Cu O:	0,4062 g	0,4004 g
2 „ „ „ „ „ „ „ :	0,4062 „	0,4006 „
1 „ „ „ „ „ „ „ :	0,4063 „	0,4007 „
Gehalt an SO_3:	0,0003 „	0,0003 „
Wirklicher Kupferoxydwert:	0,4060 „	0,4004 „

Bei Versuch 48 enthielt das Waschwasser 0,5 mg Cu O.

Bei Fällungen aus 2 und 3 n. Salzsäurekonzentration werden also nach dem Abröstverfahren die gleichen Resultate erzielt wie bei Fällungen aus 1 n. Salzsäurekonzentration, hinsichtlich des schliesslichen Kupferoxydwertes.

Bestimmung nach Fällung aus 1 n. Schwefelsäurelösung.

	Versuch 33	Versuch 34
Angew. Cu O:	0,4105 g	0,4067 g

[1]) Vgl. M. Strell, Dissertation 1908, Tabelle I, S. 24.

[2]) Desgleichen.

Die Fällung wurde genau wie bei Fällungen aus 1 n Salzsäurelösung ausgeführt, die Niederschläge 10 Minuten getrocknet und 40 Minuten beim Veraschen geglüht, worauf aber das Zerkleinern sehr schwer geht — 30 Minuten hätten wohl genügt — dann weitergeglüht:

2 Std. üb. d. Brenner stark gegl. Cu O:	0,4105 g	0,4066 g
1 „ „ „ „ „ „ „ „ :	0,4106 „	0,4066 „
Gehalt an SO_3:	0,0002 „	0,0003 „
Wirklicher Kupferoxydwert:	0,4104 „	0,4063 „
	Versuch 35	Versuch 36
Angew. Cu O:	0,4025 g	0,4023 g

Beim Ausfällen, Auswaschen und Veraschen etc. der Proben wurden die gleichen Beobachtungen wie vorher gemacht.

1 Std. üb. d. Brenner stark gegl. Cu O:	0,4023 g	0,4013 g
1 „ „ „ „ „ „ „ „ :	0,4023 „	0,4018 „
1 „ „ „ „ „ „ „ „ :	0,4026 „	0,4022 „
1 „ „ „ „ „ „ „ „ :	0,4026 „	0,4023 „
Gehalt an SO_3:	0,0002 „	0,0002 „
Wirklicher Kupferoxydwert:	0,4024 „	0,4021 „

Bei Fällungen aus schwefelsaurer Lösung ergeben sich also beim nachfolgenden Abrösten kleine Unterschiede gegenüber den nach Fällungen aus salzsaurer Lösung ausgeführten Bestimmungen. Die Glühdauer beim Veraschen vor dem Zerkleinern muss etwas kürzer sein, weil sonst die Proben zu hart werden. Dagegen muss beim Fertigrösten länger geglüht werden, weil die Kupferoxydwerte langsam aufsteigende Tendenz zeigen. Diese Unterschiede sind vielleicht verursacht durch die im Kupfersulfidniederschlag enthaltene Schwefelsäure. Auffallend ist aber bei dieser Annahme wieder, dass der Schwefelsäuregehalt der Glühprodukte immer etwas geringer ist als bei Fällungen aus salzsaurer Lösung.

Unter Berücksichtigung dieser kleinen Modifikationen erhält man nach dem Abröstverfahren bei Fällungen aus schwefelsaurer Lösung das gleiche Schlussresultat wie bei Fällungen aus salzsaurer Lösung.

2. Versuche über die Fällung des Kupfers als Sulfid unter Variation der Metallkonzentration.

Schon die vorausgehenden Versuche haben gezeigt, dass nach dem Abröstverfahren unter Einhaltung gewisser Bedingungen (siehe früher) fast theoretische Resultate zu erzielen sind. Die nachfolgenden Bestimmungen werden unter Beibehaltung des Fällungsvolumens von 100 ccm und des 1 n. Salzsäuregehaltes mit systematisch wechselnder Kupferkonzentration im gewöhnlichen Rosetiegel ausgeführt, um die Brauchbarkeit der Methode zur Bestimmung grösserer und kleinerer Kupfermengen zu studieren.

a) Versuche mit Kupfervitriol als Ausgangsmaterial.

1. Ca. 0,8 g Kupferoxyd.

	Versuch 35	Versuch 36
Angew. CuO:	0,7866 g	0,8061 g

Die Kupfersulfidniederschläge wurden wie gewöhnlich ausgefällt, 25 Minuten getrocknet, beim Veraschen eine Stunde geglüht, wonach sie sich sehr leicht zerkleinern lassen und bei weiterem Glühen nicht mehr anbacken.

2 Std. üb. d. Brenner stark gegl. CuO:	0,7863 g	0,8058 g
1 „ „ „ „ „ „ „ „ :	0,7864 „	0,8058 „
Gehalt an SO_3:	0,0004 „	0,0004 „
Wirklicher Kupferoxydwert:	0,7860 „	0,8054 „
		(= 99,92 %)

2. Ca. 0,6 g Kupferoxyd.

	Versuch 37	Versuch 38
Angew. CuO:	0,5972 g	0,5957 g

Die Kupfersulfidniederschläge wurden 15 Minuten getrocknet, beim Veraschen eine Stunde geglüht, worauf sie sich sehr leicht zerkleinern lassen und dann weiter erhitzt unter öfterem Zerkleinern:

1 Std. üb. d. Brenner stark erh. CuO:	0,5974 g	0,5957 g
½ „ „ „ „ „ „ „ :	0,5974 „	0,5959 „
1 „ „ „ „ „ „ „ „ :	0,5974 „	0,5959 „
Gehalt an SO_3:	0,0003 „	0,0003 „
Wirklicher Kupferoxydwert:	0,5971 „	0,5956 „

3. Ca. 0,2 g Kupferoxyd.

	Versuch 39	Versuch 40
Angew. CuO:	0,2004 g	0,2004 g

Die Kupfersulfidniederschläge wurden 10 Minuten getrocknet, aber beim Veraschen vor dem Zerkleinern nur 30 Minuten geglüht (schon nach 20 Minuten ist Graufärbung eingetreten) dann wurde weiter erhitzt.

30 Min. üb. dem Brenner gegl. Cu O:	0,2004 g	0,2006 g
30 „ „ „ „ „ „ :	0,2005 „	0,2005 „
60 „ „ „ „ „ „ :	0,2006 „	0,2006 „
Gehalt an SO_3:	0,0002 „	0,0003 „
Wirklicher Kupferoxydwert:	0,2004 „	0,2003 „

b) Versuche mit einer Kupferchloridlösung als Ausgangsmaterial.

Die folgenden Versuche wurden mit der von M. Strell hergestellten Kupferchloridlösung (in 10 ccm 0,3175 g Cu = 0,3975 g Cu O) ausgeführt, hauptsächlich wegen der leichten Möglichkeit, kleine Kupferkonzentrationen herzustellen.

$\frac{1}{10}$ n. Kupferlösung.	Versuch 41	Versuch 42
Angew. Kupferchloridlösung:	10,5657 g	10,5399 g

In zwei gewogene Wägegläschen wurden mit einer Pipette je 10 ccm der Kupferchloridlösung abgemessen, gewogen, in ein Becherglas hinübergespült und bei 100 ccm Volumen 1 n. Salzsäurekonzentration wie sonst mit Schwefelwasserstoff gefällt. Die Niederschläge wurden 10 Min. getrocknet, beim Veraschen eine Stunde geglüht, was aber wieder zu lange war, denn die Proben liessen sich darnach nur schwer zerkleinern; dann wurde weiter geglüht:

1 Std. üb. d. Brenner stark gegl. Cu O:	0,3966 g	0,3952 g
1 „ „ „ „ „ „ „ :	0,3966 „	0,3953 „
Gehalt an SO_3:	0,0003 „	0,0002 „
Wirklicher Kupferoxydwert:	0,3963 „	0,3951 „

Berechnung: Die abgewogenen Kupferchloridlösungen wurden mit Hilfe ihres spezifischen Gewichtes in ihr wahres Volumen umgerechnet und dann der diesem Volumen entsprechende gefundene Kupferoxydwert auf genau 10 ccm reduziert; so wurde gefunden: die auf 10 ccm reduzierten Volumina enthalten

Cu O: 0,3976 g — $0,3974_5$ g i. M. = **0,3975 g**

M. Strell fand in 10 ccm der Lösung nach Rose bestimmt:

0,3175 g Cu = Cu O: **$0,3974_5$ g**

Diese sehr gute Uebereinstimmung der nach der Röstmethode gefundenen Werte mit der von Strell nach Rose gefundenen Zahl für den Kupfergehalt der Kupferchloridlösung spricht zugleich auch für die Brauchbarkeit und Genauigkeit des Abröstverfahrens.

$\frac{1}{100}$ n. Kupferchloridlösung. Versuch 43 Versuch 44

Angew. Kupferchloridlösung: 1,0701 g 1,0640 g

Wie vorher wurden je 1 ccm der Lösung abgemessen und gewogen, ausgefällt, die Niederschläge 10 Minuten getrocknet, beim Veraschen 45 Minuten geglüht und dann noch weiter geglüht:

(vor dem Zerkleinern)

45 Min. üb. d. Brenner stark gegl. Cu O:	0,0403 g	0,0400 g
30 „ „ „ „ „ „ „ :	0,0403 „	0,0401 „
30 „ „ „ „ „ „ „ :	0,0403 „	0,0402 „
Gehalt an SO_3:	0,0001 „	0,0002 „
Wirklicher Kupferoxydwert:	0,0402 „	0,0400 „

Dieser Wert wurde wie vorher auf den genau 1 ccm der Lösung entsprechenden Kupferoxydgehalt reduziert und beträgt

Cu O: 0,0398 g 0,0398 g

Theoretisch aber sind enthalten in 1 ccm Lösung nach der vorigen Gehaltsbestimmung Cu O: $0{,}0397^5$ g

$\frac{1}{100}$ n. Kupferchloridlösung Versuch 45 Versuch 46

Zum Unterschied von vorher wurde diesmal eine $\frac{1}{100}$ n. Kupferchloridlösung hergestellt:

Ca. 10 ccm der ursprünglichen Kupferchloridlösung wurden abgewogen = 10,6042 g und in einem Messkölbchen bei 15 Grad auf genau 100 ccm verdünnt; von dieser Lösung wurden wieder 10 ccm genau abgemessen, auf 100 verdünnt — so haben wir eine $\frac{1}{100}$ n. Kupferchloridlösung erhalten — und jetzt wie vorher das Kupfer bestimmt.

(vor dem Zerkleinern)

30 Min üb. d. Brenner gegl. Cu O:	0,0395 g	0,0395 g
30 „ „ „ „ „ „ „ :	0,0398 „	0,0397 „
60 „ „ „ „ „ „ „ :	0,0399 „	0,0398 „
(nach dem Zerkleinern)		
Gehalt an SO_3:	0,0002 „	0,0001 „
Wirklicher Kupferoxydwert:	0,0397 „	0,0397 „

Auf genau 10 ccm reduziert Cu O:	0,0397 g	0,0397 g
Nach Berechnung sind enthalt. Cu O:	0,0398 g.	

$\frac{1}{1000}$ n. Kupferchloridlösung. Versuch 47 Versuch 48

Von der zu den beiden vorigen Versuchen hergestellten Kupferchloridlösung wurden genau 10 ccm abgemessen und damit eine $\frac{1}{1000}$ n. Kupferchloridlösung hergestellt. Ihr Kupfergehalt wurde bestimmt:

60 Min. üb. d. Brenner gegl. Cu O:	0,0040 g	0,0040 g
30 „ „ „ „ „ „ :	0,0039 „	0,0038 „
Gehalt an SO_3:	0,0001 „	0,0001 „
Wirklicher Kupferoxydwert:	0,0038 „	0,0037 „
Nach Berechnung sind enthalt. Cu O:	0,0040 g.	

$\frac{1}{10000}$ n. Kupferchloridlösung. Versuch 49 Versuch 50

Die Herstellung der Lösung erfolgte ähnlich wie vorher, ebenso die Bestimmung, nach dem Veraschen des Filters wurde 15 Minuten geglüht Cu O: 0,0004 g 0,0004 g

Gehalt an SO_3:	0,0001 „	0,0001 „
Wirklicher Kupferoxydwert:	0,0003 „	0,0003 „
Nach Berechnung sind enthalt. Cu O:	0,0004 g.	

Die oben beschriebenen Versuche haben ergeben, dass es nach dem Abröstverfahren möglich ist, Kupfersulfid, angefangen von den kleinsten Mengen bis zu ca. 0,8 g Kupferoxyd entsprechenden Werten quantitativ direkt in Oxyd überzuführen, wobei der allerdings stets vorhandene Schwefelsäuregehalt nur einen kleinen Fehler bedingt, bei den für Analysen gewöhnlich angewendeten Mengen von 0,2 – 0,6 g Kupferoxyd durchschnittlich ca. 0,08 %. Bei der Bestimmung kleiner Kupfermengen ist der Fehler verhältnismässig etwas grösser.

Was die Beobachtungen bei den letzten Versuchen selbst betrifft, so sieht man, dass mit abnehmenden Kupfersulfidmengen sowohl die Glühdauer beim Veraschen, vor dem Zerkleinern der Proben, kürzer werden muss, weil sonst die Proben zu hart werden bei ca 4 mg Kupferoxyd ist ein Zerkleinern nicht mehr notwendig als auch die Glühdauer nach dem Zerkleinern beim Fertigrösten zur Erreichung einer vollständigen Oxydation und konstanter Werte abnehmen kann.

Der Schwefelsäuregehalt der Glühprodukte wird zwar mit abnehmendem Kupferoxydgehalt auch geringer, aber bei weitem nicht proportional, sodass selbst kleinste Kupferoxydmengen noch Spuren von Schwefelsäure enthalten.

Ausser diesen Versuchen wurde die Brauchbarkeit und Genauigkeit des Abröstverfahrens noch daran geprüft, dass elektrolytisch abgeschiedenes Kupfer gelöst und nach der Fällung mit Schwefelwasserstoff durch Abrösten als Oxyd bestimmt wurde (siehe Versuche 112 — 114).

Ferner wurde das Abröstverfahren noch bei Kupferbestimmungen für Messinganalysen erprobt.

---

3. Versuche zur Ueberführung von Kupfersulfid in Kupferoxyd nach dem Strell'schen Abröstungsverfahren.

Wie schon früher erwähnt wurde, ist es M. Strell gelungen, Kupfersulfidmengen von ca. 150—300 mg Kupferoxydgehalt nach einem anderen Abröstverfahren glatt quantitativ in Oxyd überzuführen. Im nachfolgenden soll diese Methode nochmals auf ihre Genauigkeit geprüft und die Uebereinstimmung mit meinen Resultaten verglichen werden. Die Versuche wurden nicht mit der Strell'schen Kupferchloridlösung, sondern wie bisher mit Kupfervitriol unter den gewöhnlichen Bedingungen, aber nach den Angaben Strell's ausgeführt.

a) Versuche mit ca. 0,2400 g Kupferoxyd in Berliner Porzellantiegeln No. 0.

Genannte Mengen wurden gewählt, weil Strell damit nach dem Abrösten in Berliner Porzellantiegeln No. 0 noch theoretisch richtige Werte erhalten hat.

	Versuch 51	Versuch 52
Angew. Cu O:	0,2455 g	0,2366 g

Die Kupfersulfidniederschläge wurden bei 100 ccm 1 n. Salzsäurekonzentration wie gewöhnlich ausgefällt und bis zum Verschwinden der sauren Reaktion ausgewaschen und dann damit genau nach der Vorschrift von Strell verfahren.

15 Min. üb. d. Gebläse gegl. CuO: 0,2442 g 0,2355 g
15 „ „ „ „ „ „ : 0,2443 „ 0,2356 „

Mit Salzsäure löst sich der grösste Teil des Glührückstandes auf, doch bleiben wie bei den früheren Versuchen beim Glühen über dem Gebläse am Tiegelboden angeschmolzene, dunkelbraune, auch in Königswasser unlösliche Teilchen zurück. Ferner zeigte ein Tiegel beim nachherigen Ausglühen am Boden intensive Hellrotfärbung, die mit Königswasser nicht verschwand (eingeschmolzenes Kupfer?). Die Lösungen der Glührückstände ergaben schwache Schwefelsäurereaktion, wie bei meinen früheren Versuchen.

	Versuch 53	Versuch 54
Angew. CuO:	0,2452 g	0,2386 g

Die Kupfersulfidniederschläge wurden wie vorher ausgefällt und abgeröstet, dabei auch sonst die gleichen Beobachtungen gemacht. Es wurden dann die Proben über dem Brenner und dem Gebläse geglüht, zwischenhinein auch zerkleinert.

½	Std.	üb. d.	Brenner	stark	gegl.	CuO:	0,2441 g	0,2369 g
1	„	„	„	„	„	„	„ :	0,2443 „	0,2373 „
1	„	„	„	„	„	„	„ :	0,2445 „	0,2381 „
1	„	„	„	„	„	„	„ :	0,2445 „	0,2381 „
½	„	„	„	Gebläse	„	„	„ :	0,2447 „	0,2383 „
1	„	„	„	Brenner	„	„	„ :	0,2447 „	0,2383 „
1	„	„	„	„	„	„	„ :	0,2447 „	0,2383 „

Die Glühprodukte lösen sich wieder mit Ausnahme weniger angeschmolzener Stellen vollständig in Salzsäure und geben wieder kleine Mengen Bariumsulfat.

	Versuch 55	Versuch 56
Angew. CuO:	0,2423 g	0,2437 g

Die Sulfidniederschläge wurden genau nach den Angaben Strells abgeröstet und geglüht; 10 Minuten über dem Brenner und dann über dem Gebläse erhitzt.

15 Min. über d. Gebläse erhitzt CuO: 0,2413 g 0,2424 g
15 „ „ „ „ „ „ : 0,2412 „ 0,2425 „

Schon nach dem ersten Glühen über dem Gebläse zeigten sich diesmal hellgraue, metallisch glänzende Flitter wie bei den früheren Versuchen beim Glühen von Kupferoxyd in den

dünnwandigen Berliner Porzellantiegeln No. 0 (siehe Versuch 21 und 22); ausser wie vorher am Tiegelboden angeschmolzenen Stellen lösen sich die Glühprodukte in Salzsäure auf, die Lösungen geben Spuren von Schwefelsäurereaktionen. Beide Tiegel färbten sich beim nachherigen Ausglühen wieder hellrot.

	Versuch 57	Versuch 58
Angew. CuO:	0,2421 g	0,2470 g

Die Kupfersulfidniederschläge wurden wie vorher abgeröstet, — dabei tritt am Rande der Tiegel ein Schmelzen der Proben auf — dann über dem Brenner und dem Gebläse geglüht, hierauf nochmals zerkleinert und abermals geglüht (wie Versuche 53 und 54):

1½ Std. üb d. Brenn. stark gegl. CuO:	0,2413 g	0,2464 g
1½ „ „ „ „ „ „ „ :	0,2414 „	0,2464 „
½ „ „ „ Gebläse „ „ „ :	0,2414 „	0,2463 „
1½ „ „ „ Brenner „ „ „ :	0,2415 „	0,2464 „
½ „ „ „ „ „ „ „ :	0,2418 „	0,2466 „

Nach der Behandlung der Glührückstände mit Salzsäure bleiben wieder wie vorher angeschmolzene Stellen zurück, auch schwarze Körnchen ungelöst; die Lösungen selbst zeigen wieder schwache Schwefelsäurereaktion.

b) Versuche mit ca. 0,4000 g Kupferoxyd in Berliner Tiegeln No. 1.

Genannte Kupferoxydmengen — die normale Quantität bei meinen Versuchen — wurden gewählt, weil Strell damit nach seinem Abröstverfahren in Berliner Porzellantiegeln No. 1 keine befriedigenden Resultate mehr erzielen konnte.

	Versuch 59	Versuch 60
Angew. CuO:	0,4005 g	0,4028 g

Die Kupfersulfidniederschläge wurden wieder genau nach Strell abgeröstet, wobei aber wieder trotz aller Vorsicht am Rande der Tiegel ein Schmelzen der Proben eintritt; nach kurzem Glühen über dem Brenner wird über dem Gebläse weiter erhitzt:

30 Min. üb. d. Gebläse stark gegl. CuO:	0,4000 g	0,4020 g
30 „ „ „ „ „ „ „ :	0,3999 „	0,4017 „

Die Glühprodukte lösen sich ausser weniger eingeschmolzener Stellen in Salzsäure auf; die Lösungen geben die gleich scharfe Schwefelsäurereaktion wie bei meinen Versuchen mit den gleichen Kupfermengen.

	Versuch 61	Versuch 62
Angew. CuO:	0,3993 g	0,4028 g

Die Kupfersulfidniederschläge wurden wie vorher abgeröstet, wobei es jedoch diesmal gelang, jegliche Spur von Schmelzen zu verhindern, wahrscheinlich dadurch, dass sofort nach dem Auftreten der bläulichen Flamme (nicht erst nach deren Abbrennen) mit voller Brennerflamme erhitzt wurde, dann wurde über dem Gebläse geglüht:

30 Minuten stark geglüht:	CuO:	0,3987 g	0,4013 g
30 „ „ „ „ :		0,3988 „	0,4015 „

Bezüglich der Löslichkeit der Glühprodukte und der Schwefelsäurereaktion verhält sich alles wie vorher.

Die vorausgehenden Versuche (51—62) ergaben, dass es nicht gelingt, nach dem Strell'schen Abröstungsverfahren die von ihm selbst erhaltenen theoretischen Werte zu bekommen, trotz genauer Einhaltung der von ihm gegebenen Bedingungen und Vorschriften; die Resultate werden in allen Fällen etwas zu niedrig, wobei der stets auftretende Schwefelsäuregehalt des Glühproduktes noch gar nicht berücksichtigt ist.

Letzteres war auch nach den von mir bereits gemachten Versuchen in Berliner Porzellantiegeln besonders in den dünnwandigen Tiegeln No. 0 (vgl. Versuch 21 und 22), wie überhaupt beim Glühen über starker Gebläseflamme nicht anders zu erwarten eben infolge bereits eintretender Dissociation des Kupferoxyds. Genau die gleichen Resultate und ähnliche Erscheinungen wie damals — Auftreten von hellgrauen Metallflittern und schwarzer unlöslicher Körner im Glührückstande — wurden jetzt wieder konstatiert.

Ferner dürften zwei Angaben Strell's auf nicht genauer Beobachtung beruhen; er schreibt nämlich S. 11: „Die gerösteten Niederschläge liessen sich später durch Erwärmen vollständig aus den Tiegeln herauslösen, die Lösungen

gaben nach entsprechender Verdünnung auch nach längerem Stehen mit Bariumchlorid keinen Niederschlag von Sulfat.“ Dagegen wurde bei den vorhergehenden Versuchen immer gefunden, dass am Tiegelboden eingeschmolzene Teilchen sich selbst in Königswasser nicht lösten, dass aber die Lösungen selbst immer Schwefelsäurereaktion ergaben.

Zu bemerken ist auch noch, dass bei den Versuchen 59 bis 62 bei Anwendung grösserer Sulfidmengen, bei welchen Strell viel zu niedrige Resultate erhielt, keine grösseren Differenzen gegenüber dem theoretischen Wert auftraten, als bei Anwendung kleinerer Mengen, sodass, soweit das Strell'sche Abröstungsverfahren brauchbar ist, sich ebenso leicht grosse wie kleine Sulfidmengen quantitativ in Oxyd überführen lassen.

Zwischen den vorausgehenden Versuchen und den Versuchen von Strell besteht nur ein Unterschied, dass hier Kupfervitriol das Ausgangsmaterial bildete, während Strell seine Kupferchloridlösung verwendete. Allein hierin kann wohl der Grund für die auftretenden Differenzen nicht gesucht werden. Warum also Strell bei Anwendung kleinerer Sulfidmengen trotz des Glühens in Berliner Tiegeln No. 0 so gute Resultate erhielt, dafür fehlt vorläufig noch die Erklärung.

---

4. Kurzgefasste Angaben für die praktische Ausführung einer Kupferbestimmung nach dem Abröstverfahren.

Gilt es eine Kupferbestimmung nach dem Abröstverfahren auszuführen, so wird das aus salz- oder schwefelsaurer Lösung gefällte Sulfid nach kurzem Trocknen, Filter samt Niederschlag, am besten in einen etwas dickwandigen Rosetiegel — dünnwandige Berliner Tiegel und besonders Platintiegel sind nicht zu gebrauchen — mit einem guten Brenner verascht, dabei nur eine bestimmte Zeit geglüht, dann zerkleinert und hierauf wieder über dem Brenner, nicht über dem Gebläse, geglüht und gewogen. Die erhaltenen Resultate sind infolge Schwefelsäuregehaltes des Glühproduktes etwas zu hoch, bei An-

wendung grösserer Mengen durchschnittlich 0,08 %, nach Berücksichtigung dieses Schwefelsäuregehaltes werden fast theoretisch richtige Werte erhalten.

Die nähere Ausführung geschieht wie folgt; dabei beziehen sich die Angaben zunächst nur auf den Normalfall: Fällung von 100 ccm $\frac{1}{10}$ n. Kupferlösung (= ca 0,4000 g Cu O-Gehalt) bei 1 n. Salzsäurekonzentration.

a) Ausfällung des Kupfers mit Schwefelwasserstoff.

Die Ausfällung des Kupfers geschieht in einem Becherglas von 150—200 ccm Inhalt bei einem Volumen von 100 ccm 1 n. Säurelösung des Kupfers. Diese Lösung wird vor der Fällung auf 70—80 Grad erhitzt, dann ohne weiteres Erhitzen 20 Minuten ein ziemlich rascher Schwefelwasserstoffstrom eingeleitet und hierauf noch 5 Min. der Niederschlag absitzen gelassen.

Dann wird filtriert und mit kalter $\frac{1}{10}$ n. Salzsäure das Becherglas gereinigt und zugleich der Niederschlag ausgewaschen.[1]) Hierauf wird der Niederschlag im Trockenschrank kurze Zeit (nicht länger als 10—15 Minuten) vorgetrocknet. Kann aus besonderen Gründen nach dieser Zeit der Niederschlag nicht sofort verascht werden, so stellt man ihn schon von vorneherein nicht in den Trockenschrank, sondern lässt ihn bei gewöhnlicher Temperatur stehen, worauf er dann sofort verascht wird.

b) Ueberführung des Kupfersulfids in Kupferoxyd.

Nun wird sofort das Filter samt Niederschlag in einem gewogenen dickwandigen Rosetiegel verascht: man bringt das Filter mit dem Niederschlag unmittelbar auf den Rand des Tiegels (wischt allenfalls den Trichter am oberen Rande mit etwas Papier ab und gibt dies auch dazu), biegt dann die oberen Teile des Filters über den Niederschlag ein, sodass derselbe ganz, aber doch locker eingehüllt ist, schiebt ihn in den Tiegel hinein, eventuell bedeckt man den Niederschlag noch mit einem

[1]) Ein Nachwaschen mit reinem Wasser ist unter diesen Umständen nicht notwendig und soll auch sonst, wenn nicht nötig, unterlassen werden, weil dabei schon nach kürzerem Auswaschen meist kleine Kupfermengen sich lösen, während Filtrat und $\frac{1}{10}$ n Salzsäurewaschwasser fast immer völlig kupferfrei sind.

Stückchen Papier von der Grösse des Tiegelquerschnittes, um allenfallsiges Verspritzen beim nachfolgenden Erwärmen zu verhindern.

Nun wärmt man bei schiefliegendem Tiegel ohne Deckel mit ganz kleiner Flamme langsam und vorsichtig an, bis sich die Wasserdämpfe vollständig verflüchtigt haben (5 Minuten), hierauf wird — ohne dass weitere Vorsicht notwendig ist, zu empfehlen ist nur, nach kürzeren Zwischenpausen den Tiegel etwas zu drehen, damit der ganze Inhalt gleichmässig durchglüht wird — sofort mit einem vollen, stark rauschenden Brenner erhitzt, aber nicht kürzer und nicht länger als 40—45 Minuten vom ersten Erwärmen an gerechnet. Das eigentliche Kriterium ist: es muss so lange erhitzt werden, bis die äusseren, zuerst braunen Partien der Probe fast gleichmässig schiefergrau sind, und dann noch 10—15 Minuten, sodass auch die inneren Partien in dieses Stadium eingetreten sind.

Wurden diese Bedingungen eingehalten, so ist jetzt im Tiegel eine gleichmässig hellgraue Masse — weisslich-gelbliche Teilchen dürften von der Filterasche herrühren —, die sich leicht zerkleinern lässt; auf weissem Glanzpapier zerdrückt und zerreibt man mit einem Glasstäbchen[1]) den Inhalt zu einem möglichst feinen Pulver. Darauf wird sofort wieder mit vollem, stark rauschendem Brenner bei schiefliegendem Tiegel ohne Deckel erhitzt und zwar ca. 1 Stunde, nach dem Erkalten gewogen, womit die Bestimmung im allgemeinen vollendet ist. Für ganz genaue Versuche soll noch eine Kontrollwägung ausgeführt werden: die Probe wird nochmals etwas zerdrückt, dann wie vorher 1 Stunde geglüht und gewogen.

c) Bestimmung des Schwefelsäuregehaltes.

Das erhaltene Resultat ist nun aber etwas zu hoch, weil sich beim Abrösten von Kupfersulfid auch etwas Kupfersulfat bildet, das sich nie vollständig zersetzt; für ganz genaue Bestimmungen soll daher noch der Schwefelsäuregehalt bestimmt werden: das Glühprodukt wird im Tiegel mit 6 n. Salzsäure

[1]) Das Glasstäbchen wird mit etwas feuchtem Filtrierpapier abgewischt und letzteres vorteilhafter Weise an der mittleren Tiegelwand zuerst für sich verascht.

gelöst, die Lösung in ein Becherglas herübergespült und mit Bariumchlorid die Schwefelsäure bestimmt. Nach einigen Stunden Stehens fällt ein kleiner Niederschlag aus, welcher abfiltriert und wie gewöhnlich bestimmt wird. Dessen Gehalt an SO_3 wird von der ursprünglich gewogenen Kupferoxydmenge abgezogen und auf diese Weise das genau richtige Resultat erhalten.

Bemerkung. Hat man grössere Kupfersulfidmengen als von 0,4 g Kupferoxydgehalt zu bestimmen, so muss man die Niederschläge beim Veraschen vor dem Zerkleinern etwas länger glühen, mit einem guten Brenner ca. 1 Stunde — im allgemeinen natürlich wieder solange, bis die Farbe der Proben wieder vollständig grau ist —, damit dann das Fertigrösten ohne Umständlichkeiten glatt vor sich geht; ebenso muss auch nach dem Zerkleinern zur Erreichung völliger Gewichtskonstanz etwas länger geglüht werden, ungefähr 2 Stunden (siehe Versuche 35—38).

Hat man dagegen kleinere Sulfidniederschläge in Oxyd überzuführen, so muss vor dem Zerkleinern der Proben kürzer geglüht werden, also durchschnittlich 20—30 Minuten, im allgemeinen natürlich wieder dem vorigen Kriterium entsprechend, sonst würden sich die Proben nicht mehr zerkleinern lassen; auch beim Fertigrösten wird viel schneller Gewichtskonstanz erreicht.

5. Endergebnis der Untersuchungen über die Umwandlung von Kupfersulfid in Kupferoxyd durch Abrösten.

Die Untersuchungen über die Umwandlung von Kupfersulfid in Kupferoxyd nach dem Abröstverfahren haben ergeben: dass es nach der von mir angewandten Methode möglich ist, die in der analytischen Praxis für Kupferbestimmungen normaler Weise angewandten Sulfidmengen leicht und glatt in Kupferoxyd überzuführen. Die durchwegs etwas zu hohen Resultate — bei Anwendung grösserer Kupfersulfidmengen nur ca. 0,08 % betragend — sind durch einen kleinen Schwefelsäuregehalt des Glühproduktes bedingt, nach dessen Berücksichtigung die theoretischen Werte erhalten werden.

Das von mir angewandte Abröstverfahren dürfte sich durch zwei Vorzüge gegenüber den in den Lehrbüchern der analytischen Chemie und von M. Strell vorgeschlagenen Methoden auszeichnen: durch seine Anwendbarkeit auch bei grossen Sulfidmengen und durch die Einfachheit seiner Ausführung.

Was den ersten Punkt betrifft, so arbeitete Holthof nur mit 0,18—0,22 g „Niederschlag". Treadwell gibt an, dass die Resultate brauchbar seien bei Anwendung von nicht mehr als 0,2 g Kupferoxyd, M. Strell gelang die Umwandlung in Oxyd nur bei Anwendung von nicht mehr als 0,3 g Kupferoxyd. Nach meinem Verfahren dagegen ist es möglich, noch die gleich günstigen Resultate mit 0,6—0,8 g Kupferoxyd zu erzielen.

Was den zweiten Punkt, die leichte Ausführung der Methode anbelangt, so kommt bei meinem Verfahren das langsame und vorsichtige Anwärmen mit kleiner Flamme zur Verhinderung eines Schmelzens des Sulfids, wie es Treadwell und Konink-Meinèke angeben und wie ich anfangs bei meinen eigenen Versuchen zum Ziel zu kommen hoffte, in Wegfall. Ferner fallen fort die Umständlichkeiten des Strellschen Verfahrens, nämlich das mehrstündige Trocknen des Niederschlages, das getrennte Veraschen des Filters, die langwierige, oft mit kleinen Verlusten verbundene Zerkleinerung des Sulfides mit dem Platinspatel, die Vorsicht und das Anschmelzen beim Abrösten sowie das nachfolgende Glühen über dem Gebläse.

Nach meinem Verfahren besteht die Arbeit des Analytikers nur darin, ungefähr die richtige Zeit beim Veraschen des Niederschlages einzuhalten und dann die Probe zu zerkleinern, ohne weitere Vorsicht beim Abrösten.

Somit dürfte diese Methode der Umwandlung von Kupfersulfid in Kupferoxyd für Kupferbestimmungen in der analytischen Praxis wohl brauchbar sein; noch mehr wird diese Ansicht bestätigt werden durch einen Vergleich dieses Abröstverfahrens mit den anderen Kupferbestimmungsmethoden (siehe später).

b) Ueber die Umwandlung von Kupfersulfid in Kupfersulfür nach der Rose-Methode.

Eine der ältesten quantitativen Bestimmungsmethoden des Kupfers ist wohl die Rose'sche Sulfürmethode.

1825 erwähnt H. Rose[1]), dass Kupfersulfür beim Glühen im Wasserstoffstrom unangegriffen bleibt.

1851 basierte Brunner[2]) auf dieses Verhalten des Kupfersulfürs eine qnantitative Bestimmungsmethode.

1860 erhielt durch Rose[3]) dieselbe erst eine praktische Gestaltung, indem dieser als bequemes Glühgefäss den nach ihm benannten Tiegel einführte.

1865 erwähnt Al. Classen[4]), dass Kupfersulfür ein wenig an Gewicht abnimmt, wenn es länger als 30 Minuten im Wasserstoffstrom der Flamme einer Gebläselampe ausgesetzt wird, glaubt aber den geringen Gewichtsverlust auf Verflüchtigung zurückführen zu müssen.

1877 beschreibt A. Liversidge[5]) das Entstehen von haarförmigen Auswüchsen metallischen Kupfers — sog. Mooskupfers — beim Glühen vom natürlichen Kupfersulfid in Wasserstoffstrom.

1878 macht Schweder[6]) folgenden Versuch: 1 g Kupfersulfür hinterliess nach 2 Stunden Glühens im Wasserstoffstrom im Rosetiegel einen Rückstand von 0,9873 g, woraus er schliesst, dass Wasserstoff keine nennenswerte Reaktion auf glühendes Kupfersulfür ausübt. (?)

1878 berichtet Busse[7]), dass er bei 100 Grad getrocknetes Kupfersulfid nach der Rose'schen Methode mit Schwefel bestreute und im Wasserstoffstrom glühte. Dabei erhielt er mit

[1]) Pogg. ann. Phys. Chem. 4,109 (1825).
[2]) Desgleichen. (1851).
[3]) Desgleichen 110,138 (1860).
[4]) Zeitschr. f. anal. Chemie 4,437 (1865).
[5]) Chem. News 35,68 (1877).
[6]) Berg- und Hüttenm.-Zeit. 36, 386 (1878).
(Vorstehende Daten sind entnommen einer Abhandlung von W. Hampe (s. Chemikerzeitung 9. 1885).
[7]) Zeitschrift f. anal. Chemie 13, 54 (1878).

drei Proben von ca. 0,5 g Kupfersulfür sehr gute, durchschnittlich 0,03 % zu niedrige Resultate.

1881 berichtet Pickering[1]): Wird Kupfersulfid in einem langsamen Wasserstoffstrom erhitzt, so beginnt bei ca. 200 Grad die Entwicklung von Schwefelwasserstoff und zwischen 200 bis 265 Grad wird Kupfersulfid in Kupfersulfür umgewandelt; bei stärkerem Erhitzen findet zunächst keine weitere Einwirkung mehr statt; bei beginnender Rotglut aber wird Kupfersulfür zu Kupfer reduziert.

1885 lässt W. Hampe[2]) vollständig gereinigten Wasserstoff im Rosetiegel auf eine Probe von Kupfersulfür einwirken; die Versuche ergaben, dass die ersten, ½ Stunde dauernden Glühungen bei mässig hoher Temperatur und nach Zusatz von Schwefel, also in der gebräuchlichen Weise, durchaus konstante Gewichte ergeben. Beim Weglassen des Schwefels und höherer Temperatur erfolgt aber rasches Abnehmen des Gewichtes und Reduktion zu Kupfer. Beim nächsten Versuch trachtete er durch geeignete Massnahmen auch noch jede Spur von Feuchtigkeit auszuschliessen, um zu zeigen, dass nicht etwa dem Wasserstoff beigemengte Wasserdämpfe oder Luftsauerstoff die Reduktion bewirke.

1888 schreibt F. Oettel[3]): Nur bei sehr geringen Quantitäten von Kupfersulfid fügt man vor dem Glühen etwas Schwefel dazu, sonst ist dies nicht nötig, da das Kupfersulfid genügend Schwefel verliert, um die Kleinigkeiten vom Kupferoxyd der Filterasche in Kupfersulfür umzuwandeln; sobald der Geruch nach schwefeliger Säure verschwunden ist, glüht man noch weitere drei Minuten im langsamen Wasserstoffstrom und lässt dann erkalten; so hat das Kupfersulfür sofort das richtige Gewicht.

1890 hat J. Uhl[4]) folgenden Versuch gemacht: In einer Kugelröhre mit einem gewöhnlichen Bunsenbrenner bis zur schwachen Rotglut erhitzt zeigt frischgefälltes und getrocknetes Kupfersulfid nach 15 Minuten schon deutliche Spuren von Kupfer,

[1]) Chem. Zentralblatt, J. 1881 (S. 443).
[2]) Chemikerzeitung 9 (1885).
[3]) Zeitschr. f. anal. Chemie 27, 15 (1888).
[4]) Ber. d. d. chem. Gesellschaft 23, 2153 (1890).

nach 30 Minuten war ein beträchtlicher Teil in Kupfer umgewandelt. „Hieraus ergibt sich, dass die übrige quantitative Bestimmung des Kupfers als Sulfür keine genauen Resultate liefern kann."

Im Jahre 1893 begann eine bis 1905 sich hinziehende Kontroverse über die Rose'sche Sulfürmethode zwischen Dr. R. Wegscheider und Dr. E. Murmann (Wien).

1893 veröffentlichte R. Wegscheider[1]) seine Versuche.

1896 erschien E. Murmanns[2]) Arbeit.

1897 kritisierte R. Wegscheider[3]) diese Versuche Murmanns.

1905 erwiderte E. Murmann[4]) auf Wegscheiders Kritik.

Auf die Einzelheiten dieser Versuche kann hier nicht eingegangen werden, sondern nur auf die bereits zitierten Originalarbeiten verwiesen werden. Doch werden am Schlusse dieses Teiles meiner Arbeit meine Resultate mit den Ergebnissen genannter Autoren verglichen werden (siehe S. 43).

Allgemeine Ausführung der Versuche: Das für die folgenden Versuche über die Bestimmungen des Kupfers nach der Rose-Methode verwendete Sulfid wurde wie bei den früheren Versuchen durch quantitative Fällung mit Schwefelwasserstoff einer Kupfervitriollösung von ca. 0,4 g Sulfürgehalt aus 100 ccm 1 n. Salzsäurelösung (also $\frac{1}{10}$ n. Kupferlösung) erhalten. Nach dem vollständigen Trocknen des Niederschlages im Trockenschrank, wobei die Hauptmenge zu einem harten Klümpchen wird, wurde das Filter zuerst für sich verascht in den gewogenen Rosetiegel (von Form und Grösse der beim Abrösten gebrauchten Tiegel), dann die Hauptmenge dazugegeben und hieraus im allgemeinen nach den Vorschriften von Treadwell[5]) die Reduktion ausgeführt. Der hiezu verwendete Wasserstoffstrom wurde jedesmal auf Sauerstoffgehalt geprüft; zu der ersten Versuchsreihe wurde ein nur mit Schwefelsäure getrockneter Wasserstoffstrom verwendet, zu den späteren Versuchen der zweiten Reihe ein möglichst reiner Wasserstoffstrom.

---

[1]) Monatshefte für Chemie 14, 315 (1893).
[2]) „ „ „ 17, 697 (1896).
[3]) „ „ „ 18, 44 (1897)
[4]) Zeitschr. f. anal. Chemie 44, 289 (1905).
[5]) Treadwell, Quantitative Analyse.

Vor jeder Reduktion wurde die Probe mit ungefähr einer Messerspitze voll fein pulverisierten Schwefels bestreut; dieser war aber nicht durch Umkristallisieren aus Schwefelkohlenstoff gewonnen worden, wie Treadwell angibt — dieser Schwefel hinterlässt nämlich stets einen kohligen Rückstand — sondern aus Stangenschwefel durch Destillation gereinigter Schwefel wurde verwendet, welcher absolut keinen Rückstand beim Verbrennen hinterliess.

I. Bestimmung von Kupfer als Sulfür in einem nur mit Schwefelsäure getrockneten Wasserstoffstrom.

Die Kupfersulfidniederschläge wurden, wie vorher angegeben gewonnen und reduziert in einem nur durch eine mit konzentrierter Schwefelsäure beschickten Waschflasche gereinigten Wasserstoffstrom. Dabei wurde der Tiegel bei jedem Versuch im ganzen immer je 10 Minuten erhitzt, anfangs mit schwacher, etwas fächelnder Flamme, die letzten 5 Minuten aber mit voller, stark rauschender Flamme eines Teclu-Münchener Brenners; darnach wurde immer der Brenner weggestellt, eventuell brennender Wasserstoff gelöscht, im Wasserstoffstrom erkalten gelassen, dann die Proben in den Exsiccator gestellt und nach einer halben Stunde gewogen. Im nachfolgenden sind auch die Prozentzahlen bezogen auf Kupfersulfür für den niedrigst und höchst erreichten Wert beigesetzt.

	Versuch 63	Versuch 64
Angew. Cu_2S:	0,4264 g	0,3937 g

Die erhaltenen Sulfidniederschläge wurden wie vorher angegeben zu Sulfür reduziert:

10 Min. im H-Strom gegl. Cu_2S:	0,4276 g	0,3942 g
10 „ „ „ „ „ :	0,4265 „	0,3935 „
10 „ „ „ „ „ :	0,4261 „	0,3935 „

Die Resultate variieren: 99,93—100,28 %, 99,95—100,13 %.

	Versuch 65	Versuch 66
Angew. Cu_2S:	0,3920 g	0,4046 g

Die Kupfersulfidniederschläge wurden wie vorher zu Kupfersulfür reduziert:

10 Min. im H.-Strom gegl. Cu_2S: 0,3918 g 0,4045 g
10 „ „ „ „ „ : 0,3921 „ 0,4044 „
10 „ „ „ „ „ : 0,3919 „ 0,4047 „
Die Resultate variieren: 99,95—100,03%, 99,96—100,02%.

	Versuch 67	Versuch 68
Angew. Cu_2S:	0,3954 g	0,4045 g

Die Kupfersulfidniederschläge wurden wie vorher zu Kupfersulfür reduziert:

10 Min. im H-Strom gegl. Cu_2S: 0,3952 g 0,4048 g
10 „ „ „ „ „ : 0,3942 „ 0,4038 „
10 „ „ „ „ „ : 0,3944 „ 0,4040 „
Die Resultate variieren: 99,70 — %, 99,80 100,07 %.

Diese erste Versuchsreihe über die Sulfürmethode hat ergeben, dass mit einem nur mit Schwefelsäure getrockneten Wasserstoffstrom durch eine bestimmte Art des Erhitzens — zuerst langsam anwärmen, dann allmählich mit voller, stark rauschender Flamme bis zur Rotglut des Tiegelbodens erhitzt, im ganzen nur 10 Minuten — genügend brauchbare, oft sogar sehr gute Resultate erhalten werden; die Resultate sind aber nicht konstant, sondern meistens um den theoretischen Wert, bald in positivem, bald in negativem Sinne schwankend. Auch wurde manchmal, selbst wenn der Wert fast theoretisch richtig war, das Auftreten roter Stellen von metallischem Kupfer beobachtet, worauf aber erst bei den nachfolgenden Versuchen Gewicht gelegt wurde.

Bemerkung: Das durch Reduktion erhaltene Kupfersulfür wurde auch in vielen Versuchen durch Abrösten und Glühen über dem Gebläse in Kupferoxyd überzuführen versucht. Dabei wurden aber immer ungünstige, zu niedrige Resultate erhalten.

---

2. Bestimmungen nach der Rose-Methode in einem sorgfältig gereinigten Wasserstoffstrom.

Die nachfolgenden Versuche wurden im allgemeinen wie vorher ausgeführt, allein zwei Bedingungen wurden geändert, nämlich die Reinigung des Wasserstoffstroms und die Art des Erhitzens.

Der verwendete Wasserstoff wurde aus Zink und Schwefelsäure entwickelt, dann zuerst durch reine konzentrierte Schwefelsäure, hierauf durch eine schwefelsaure Permanganatlösung, dann nochmals durch Schwefelsäure geleitet, hierauf über eine erhitzte Kupferspirale geführt und nun vollständig luftdicht nach noch zweimaligem Waschen mit Schwefelsäure dem Rosetiegel zugeleitet.

Bezüglich der Art des Erhitzens wurde die Flammenstärke in allen Fällen nur zweifach variiert:

Entweder wurde wie bei den vorigen Versuchen erhitzt, d. h. also anfangs schwach, dann allmählich mit voller, stark rauschender, den Tiegel ganz einhüllender Flamme bis zur Rotglut erhitzt, im ganzen 10 Minuten — ich nenne diese Art des Erhitzens nachfolgend kurz: „stark erhitzt“ — oder aber, es wurde anfangs auch schwach erwärmt und dann nur mit eben entleuchteter, ca. 5 cm langer, oft fächelnder, nur die untere Tiegelhälfte umspülender Flamme weiter erhitzt, im ganzen auch 10 Minuten — ich nenne diese Art des Erhitzens nachfolgend kurz: „schwach erhitzt“.

Die beigesetzten Prozentzahlen sind nur für „schwaches Erhitzen“ den höchsten und niedrigsten Werten entsprechend angegeben, da bei „starkem Erhitzen“ immer viel zu niedrige unbrauchbare Resultate erhalten wurden.

	Versuch 69		Versuch 70	
Zeit — Temp.	Ang. Cu_2S: 0,4030 g	Bem.	Ang. Cu_2S: 0,4067 g	Bem.
10 Min. stark erh.	gef Cu_2S: 0,4022 g	deutlich rote Stellen	gef Cu_2S: 0,4056 g	deutlich rote Stellen
10 „ „ „	„ „ 0,4017 „		„ „ 0,4053 „	
10 Min. schwach erh.	„ „ 0,4028 „	die roten Stellen sind fast ganz verschwund.	„ „ 0,4066 „	die roten Stellen sind fast ganz verschwund.
10 „ „ „	„ „ 0,4028 „		„ „ 0,4061 „	
10 „ „ „	„ „ 0,4030 „		„ „ —	
	99,95—100,00 %		99,85—100,00 %	

Schon bei diesen beiden Versuchen wurden unter den gleichen Erhitzungsbedingungen, bei welchen früher um den theoretischen Wert schwankende Resultate sich zeigten („stark

erhitzt"), jetzt konstant zu niedrige Werte erhalten unter stellenweiser Reduktion zu Kupfer, offenbar infolge der Verwendung von sorgfältig gereinigtem Wasserstoff.

	Versuch 71		Versuch 72	
Zeit — Temp.	Ang. Cu_2S: 0,4016 g	Bem	Ang. Cu_2S: 0,4048 g	Bem.
10 Min. stark erh.	gef. Cu_2S: 0,4009 g	zahlreiche rote Stellen	gef. Cu_2S: 0,4029 g	zahlreiche rote Stellen
10 Min. schwach erh.	„ „ 0,4022 (28) „	—	„ „ 0,4035 „	—
10 „ „ „	„ „ 0,4021 (26) „	—	„ „ 0,4039 (44) „	—
	— 100,15 %		99,68 — %	

Es wurden wieder die gleichen Erscheinungen wie vorher beobachtet; die in Klammern beigesetzten Zahlen bezeichnen eine Gewichtszunahme während des Wägens.

	Versuch 73		Versuch 74	
Zeit — Temp.	Ang. Cu_2S: 0,4116 g	Bem.	Ang. Cu_2S: 0,4104 g	Bem.
10 Min. schwach erh.	gef. Cu_2S: 0,4114 g	rote Stellen von Kupfer	gef. Cu_2S: 0,4097 g	rote Stellen von Kupfer
10 „ „ „	„ „ 0,4111 „		„ „ 0,4096 „	
10 Min. stark erh.	„ „ 0,4105 g	stark rote Stellen	„ „ 0,4084 „	stark rote Stellen
10 „ „ „	„ „ 0,4094 „		„ „ 0,4083 „	
10 Min. schwach erh.	„ „ 0,4121 „	keine roten Stellen	„ „ 0,4115 „	keine roten Stellen
10 „ „ „	„ „ 0,4118 „		„ „ 0,4102 „	
	99,88 — 100,12 %		99,81 — 100,27 %	

	Versuch 75		Versuch 76	
Zeit — Temp	Ang. Cu_2S: 0,4067 g	Bem.	Ang. Cu_2S: 0,4044 g	Bem.
10 Min. schwach erh.	gef. Cu_2S: 0,4061 g	etwas rote Stellen	gef. Cu_2S: 0,4042 g	etwas rote Stellen
10 „ „ „	„ „ 0,4070 „	keine roten Stellen	„ „ 0,4052 „	keine roten Stellen
10 „ „ „	„ „ 0,4067 „	Spuren roter Stellen	„ „ 0,4048 „	etwas rote Stellen
10 Min. stark erh	„ „ 0,4046 „	stark rote Stellen	„ „ 0,4030 „	stark rote Stellen
10 Min. schwach erh	„ „ 0,4066 „	keine roten Stellen	„ „ 0,4054 „	keine roten Stellen
10 „ „ „			„ „ 0,4055 „	
10 „ „ „	—		„ „ 0,4058 (?) „	
	99,85 — 100,07 %		99,95 — 100,35 %	

Die Ergebnisse vorausgehender Versuche über die Rose-Methode sind: auffallend ist einmal folgende Tatsache, auf die schon kurz hingewiesen wurde. Während in einem nur mit Schwefelsäure getrockneten Wasserstoffstrom bei „starkem Erhitzen" um den theoretischen Wert schwankende Resultate erhalten werden, sind die Resultate in einem sorgfältig gereinigten Wasserstoffstrom bei der gleichen Art des Erhitzens konstant zu niedrig, wobei rote Stellen von Kupfer auftreten. Diese Erscheinung zwingt zu der Annahme, dass dem nur mit Schwefelsäure getrockneten Wasserstoffstrom noch Gase oder Dämpfe beigemengt waren, welche Kompensationen zu genannten, zwar auch schwankenden, aber konstant höheren Resultaten bedingten.

Die zweite Versuchsreihe ergab nun in Uebereinstimmung mit den neueren Literaturangaben, dass in einem sorgfältig gereinigten Wasserstoffstrom auf keinen Fall mit voller stark rauschender Brennerflamme der Tiegel zur Rotglut erhitzt werden darf, weil infolge eintretender stellenweiser Reduktion zum metallischen Kupfer die Resultate konstant zu niedrig werden. Wird aber in diesem Falle nur „schwach erhitzt", so werden zwar höhere, aber auch keine konstanten Resultate erzielt, sondern die Resultate sind ähnlich wie bei der ersten Versuchsreihe um den theoretischen Wert schwankend. Auffallender Weise wurden auch hier trotz theoretischer oder gar höherer Werte einige Male Spuren von metallischem Kupfer konstatiert; diese Erscheinung müsste damit erklärt werden, dass am Tiegelboden die Reduktion schon zu weit gegangen war, während sie oberflächlich noch nicht genügend war.

Nun seien meine Resultate mit den jüngsten Untersuchungen von Wegscheider und Murmann verglichen:

R. Wegscheider, bei welchem schon von vorneherein zu bekritteln wäre, dass er seine Hauptversuche nur mit einer einzigen Probe anstellte, wobei sich doch leicht von Anfang an Versuchsfehler einschleichen können, erhielt in einem nur mit Schwefelsäure getrockneten Wasserstoffstrom nach seiner

Art des Glühens (20 Minuten mit kleiner Flamme, Tiegelboden schwach glühend) durchschnittlich einen Wert von 0,3640 g Kupfersulfür gegenüber dem berechneten Wert von 0,3653 g — 99,65 %. Er gibt an, dass auch bei zu starkem, aber genügend kurzem Erhitzen annähernd richtige Resultate erhalten werden; es ist dies diejenige Art des Erhitzens, wie ich es ungefähr bei meiner ersten Versuchsreihe ausgeführt habe; meine so erhaltenen Resultate ergaben zwar oft den theoretischen Wert, schwanken aber zwischen 99,80 — 100,28 %. Wie aber die zweite Versuchsreihe zeigte, ist mit einem sorgfältig gereinigten Wasserstoffstrom auch diese Art des Erhitzens nicht zulässig.

Mit E. Murmann's Versuchen lassen sich eigentlich meine Resultate nicht gut vergleichen, weil er ein anderes Ausgangsmaterial verwendete. Wohl benützte er zuerst auch aus einer Kupfervitriollösung gefälltes Schwefelkupfer, erhielt aber damit die gleichen Resultate wie Wegscheider (99,62 %); diese niedrigen Resultate führte er auf einen Gehalt des Kupfervitriols an Mutterlauge zurück, ohne aber einen Beweis dafür zu erbringen. Seinen Hauptversuch stellte Murmann mit einem aus Elektrolytkupfer gewonnenen Kupfersulfür an, wobei er allerdings sehr gute, nur zwischen 99,996 — 100,023 % schwankende Resultate erhielt. Allein schon von vorneherein wäre auch hier zu beanstanden, dass er diese Versuche nur mit einer einzigen Probe ausgeführt hat; ferner wies schon Wegscheider darauf hin, was Murmann allerdings nicht gelten lassen will, dass diese guten Resultate wegen der Anwendung einer sehr grossen Menge von Kupfersulfür (ca. 10 g) zum Teil Kompensationsresultate seien, wie denn auch seine Versuche mit kleineren Mengen bereits grössere Schwankungen aufweisen. Aber auch diese Versuche können nicht ganz mit meinen Resultaten verglichen werden, weil er wieder aus Elektrolytkupfer enthaltenes Kupfersulfür benützte und zudem seine Versuche wieder nur mit einer Probe ausführte.

Meine Resultate weisen durchschnittlich grössere Schwankungen in den Grenzwerten auf als die nach Murmann's bezw. Wegscheider's Vorschriften ge-

fundenen Werte. Dabei ist aber zu bedenken, dass letztere Versuche, welche für den Vergleich allein in Betracht kommen, abgesehen von der Verschiedenheit des Ausgangsmaterials nur mit einer Probe mit insgesamt 8 Einzelnreduktionen angestellt wurden, während ich die höchsten und niedrigsten Werte den Versuchen aus 6 Proben mit insgesamt 18 Einzelnreduktionen (1. Versuchsreihe) bezw. aus 8 Proben mit insgesamt 27 hierher gehörigen Einzelnreduktionen (Versuche mit „Schwachem Erhitzen“ der 2. Reihe) entnommen habe. Zudem habe auch ich bei all' diesen Versuchen oft fast theoretische Werte erhalten.

Die grösseren oder kleineren Schwankungen erklären sich wohl dadurch, dass die Schnelligkeit des Wasserstoffstroms, sowie die Temperatur — die beiden wichtigsten Faktoren, von welchen die Reduktion abhängt — nicht immer genau konstant erhalten werden konnten. Auch meine Erfahrungen, besonders aber die Versuche Murmann's zeigen, dass unter Einhaltung einer bestimmten möglichst konstanten Temperatur geringere Schwankungen auftreten. Allein in der analytischen Praxis lässt sich dies, ohne die Methode durch grosse Vorsichtsmassregeln beim Erwärmen oder gar durch geeignete Erhitzungsvorrichtungen zu komplizieren, wohl nicht durchführen. Mit diesen Umständen muss bei der Rose'schen Methode immer gerechnet werden.

Schliesslich sei noch darauf hingewiesen, dass bei allen Wägungen des Kupfersulfürs eine Gewichtszunahme während des Wägens beobachtet wurde (Hygroskopizität).

Als Endergebnis dieser Versuche über die Bestimmung von Kupfer nach der Rosemethode kann bezeichnet werden: die Reduktion von Kupfersulfid zu Kupfersulfür im Rosetiegel mit einem sorgfältig gereinigten Wasserstoffstrom gibt bei 10 Minuten dauerndem „schwachen Erhitzen“ mit einer Brennerflamme zwar für die quantitative Bestimmung des Kupfers im allgemeinen gut brauchbare, aber in einzelnen Fällen innerhalb ziemlich weiter Fehlergrenzen (bis zu ca. 0,3 %), bald in positivem, bald in negativem Sinne schwankende Resultate. Das zur Wägung gebrachte Sulfür ist hygroskopisch.

II. Abschnitt.

Ueber die Bestimmung des Kupfers als Oxyd nach der Fällung mit Alkalihydroxyden.

Eine nicht weniger oft als das Rose'sche Verfahren angewandte Methode zur gewichtsanalytischen Bestimmung des Kupfers besteht in der Ausfällung desselben aus seiner Lösung mit Alkalihydroxyden und Wägen des durch Glühen erhaltenen Oxyds.

In den bezüglich dieser Methode durchgesehenen chemischen Zeitschriften fanden sich nur spärliche Literaturangaben ohne besondere Bedeutung (vgl. Zeitschr. f. anorg. Chemie 40,40, Zeitschr. f analyt. Chemie 2,375, 7,258, 9,463, 22,251); dagegen verzeichnen die Lehrbücher der analytischen Chemie wie Fresenius, Konink-Meineke, Treadwell genaue Angaben über die bei Anwendung dieser Methode zu beobachtenden Vorschriften. Darnach ist es wichtig, den Niederschlag bis zum Verschwinden der alkalischen Reaktion auszuwaschen und auch dann noch das Glühprodukt auf Alkaligehalt, sowie bei Gebrauch von Porzellanschalen auf Kieselsäure zu prüfen. Während nach Fresenius der Niederschlag nach ein- bis zweimaligem Dekantieren durch Auswaschen mit heissem Wasser vollständig von Alkali befreit werden kann, enthält nach Meineke das geglühte Oxyd auch nach sorgfältigem Dekantieren und Auswaschen stets geringe Mengen Alkali, welche sich hernach durch heisses Wasser leicht und vollständig entfernen lassen. Ferner gibt Fresenius an, dass man ein zu niedriges Gewicht erhält, wenn man das Oxyd mit dem Filter oder unter dem Einfluss reduzierender Gase glüht, Meineke dagegen sagt: „Man kann den Niederschlag, ohne ihn vom Filter zu trennen, erhitzen, tut aber gut nach vollständigem Veraschen des Filters die Masse mit etwas Salpetersäure zu befeuchten, zu trocknen und wieder zu glühen.“ Auch Fresenius sagt: „Man versäume nicht das Kupferoxyd nach dem Glühen mit etwas Wasser zu erhitzen, ob dieses keine alkalische Reaktion annimmt, es müsste dann mit heissem Wasser erschöpft und abermals geglüht werden; schliesslich prüfe man nach dem Auflösen in Salzsäure auf

Kieselsäure.“ Treadwell gibt an, dass die Methode bei richtiger Ausführung fast theoretische Werte liefert, meist seien aber die Resultate etwas zu hoch.

Diese zum Teil sich widerstreitenden Angaben sollten auf ihre Richtigkeit und Genauigkeit geprüft werden; ferner sollte untersucht werden, ob der Gebrauch von Natronlauge statt Kalilauge einen Einfluss auf Fällung und Resultat ausübe; dann sollte die Empfindlichkeit der Methode geprüft und zum Schlusse noch Versuche angestellt werden, ob die Fällung mit starken Alkalihydroxyden oder die Gegenwart von Alkalinitraten[1]) einen nachteiligen Einfluss ausübe.

Die Versuche wurden in allgemein folgenden Massen ausgeführt: Als Ausgangsmaterial diente diesmal wieder die Strell'sche Kupferchloridlösung. 10 ccm dieser Lösung wurden wie früher genau abgewogen und auf 100 ccm verdünnt in eine Porzellanschale hinübergespült, dann bei diesem Volumen nach dem Erhitzen bis zum beginnenden Kochen die Fällung mit Alkalihydroxyd ausgeführt, indem dieses unter Umrühren dazugegeben wurde, dann nochmals aufgekocht, absitzen gelassen, die überstehende Flüssigkeit durch ein Filter gegossen, dann mit oder ohne weiteres Dekantieren filtriert und mit heissem Wasser bis zum vollständigen Verschwinden der alkalischen bezw. Chlor-Reaktion ausgewaschen. Die in der Schale festhaftenden kleinen Oxydmengen wurden nicht nach der Angabe Treadwell's quantitativ gewonnen, sondern in viel einfacherer Weise mit einigen Tropfen Salpetersäure gelöst und in den bereits gewogenen Tiegel, in welchem die Gesamtbestimmung ausgeführt wurde, hinübergespült, vorsichtig zur Trockene verdampft und geglüht. Dazu wurde dann die getrocknete Hauptmenge des Niederschlages gegeben und über stark rauschender, voller Brennerflamme bis zur Konstanz geglüht. Sämtliche Bestimmungen wurden wie früher in etwas dickwandigen Rosetiegeln ausgeführt. Filtrate, eventuelle Dekantationswasser und Waschwasser wurden meist getrennt aufgefangen und wie früher mit Schwefelwasser-

[1]) Vgl. darüber Konink-Meineke. Quant. anal. II. 16.

stoff auf Kupfer geprüft. Ebenso wurden die geglühten Niederschläge nach dem Auskochen mit heissem Wasser auf alkalische und Chlorreaktion geprüft und nach dem Auflösen in Salzsäure auch auf Kieselsäure untersucht, letztere eventuell quantitativ bestimmt. Die Rechnung bezieht sich auf Kupferoxyd.

1. Fällungen mit 1. n. Kalilauge.

	Versuch 77	Versuch 78
Angew. Kupferchloridlösung:	10,5070 g	10,6110 g
= Cu O:	0,3940 „	0,3990 „

Die Fällung wurde bei 100 ccm Volumen mit 20 ccm 1 n. Kalilauge (100 % Ueberschuss) ausgeführt, der Niederschlag zweimal mit je 50 ccm Wasser dekantiert, nach jedesmaligem Aufkochen, dann filtriert und bis zum Verschwinden der alkalischen Reaktion ausgewaschen: nach Gebrauch von 50 ccm Waschwasser zeigt Lakmus und nach weiteren 50 ccm auch Phenolphtalein keine alkalische Reaktion mehr. Filtrate, Dekantationswasser und Waschwasser erwiesen sich als völlig kupferfrei, die erhaltenen Niederschläge wurden zwei Stunden getrocknet, dann Filter samt Niederschlag in einem Rosetiegel bei schiefliegendem Tiegel ohne Deckel geglüht:

1 Std. mit stark. Brenner gegl. Cu O:	0,3508 g	0,3543 g
1 „ „ „ „ „ „ :	0,3612 „	0,3647 „
1 „ „ „ „ „ „ :	0,3653 „	0,3687 „

Die Resultate zeigen zwar aufsteigende Tendenz, sind aber viel zu niedrig; als mit einem Glasstäbchen die Glühprodukte zu zerkleinern versucht wurden, kam überall rotes metallisches Kupfer zum Vorschein, jedenfalls infolge Reduktion durch die Filterkohle entstanden. Die Hauptmenge der Glühprodukte wurde in einem Becherglas 15 Minuten mit Wasser ausgekocht, welches hierauf weder mit Lakmus noch mit Phenolphtalein alkalische Reaktion zeigte, auf Kieselsäure wurde nicht geprüft.

Diese beiden Versuche zeigen, dass es entgegen der Ansicht Meinekes nicht angängig ist, Filter samt Niederschlag zu veraschen, da trotz langen Glühens das reduzierte Kupfer nicht mehr vollständig in Oxyd übergeht, sodass die Resultate viel zu niedrig werden.

	Versuch 79	Versuch 80
Angew. Kupferchloridlösung:	10,6669 g	10,5944 g
Genau 10 ccm enth. theor. Cu O:	0,3975 „	0,3975 „

Die Fällung wurde genau wie vorher ausgeführt; beim Filtrieren wurde diesmal nicht dekantiert, sondern der Niederschlag sofort aufs Filter gebracht und ausgewaschen. Nach Verbrauch von 50 ccm Waschwasser zeigt Lakmus, nach weiteren 50 ccm auch Phenolphtaleïn keine alkalische Reaktion mehr. Die Filtrate enthalten kleine Kupfermengen, die Waschwasser sind vollständig rein. Die Niederschläge wurden drei Stunden getrocknet, dann zuerst das Filter am Platindraht verascht und die Asche im Tiegel kurze Zeit geglüht, hierauf die Hauptmenge dazugegeben und weiter geglüht. (Vor dem dritten Glühen wurde bei Versuch 98 mit etwas Salpetersäure zur Trockene verdampft und wieder geglüht, wodurch sich aber das Gewicht nicht mehr ändert, daher war jedenfalls schon vollständig reines Oxyd im Tiegel enthalten):

1 Std. üb. stark. Brenner gegl. Cu O:	0,4001 g	0,3981 g
1 „ „ „ „ „ „ :	0,4002 „	0,3982 „
$^1/_2$ „ „ „ „ „ „ :	0,4002 „	—
Auf genau 10 ccm reduziert Cu O:	0,3976 „	0,3983 „

Die Glühprodukte zeigen wie vorher geprüft keine Spur alkalischer Reaktion. Die Resultate sind besonders bei Versuch 80 zu hoch, jedenfalls infolge Kieselsäuregehaltes des Glühproduktes, worauf aber noch nicht geprüft wurde.

	Versuch 81	Versuch 82
Abgew. $CuCl_2$-Lösung:	10,6053 g	10,6328 g
Genau 10 ccm enth. theor. Cu O:	0,3975 „	0,3975 „

Die Fällung wurde genau wie vorher ausgeführt, aber diesmal beim Filtrieren wieder zweimal dekantiert. Nach Verbrauch von 75—100 ccm Waschwasser zeigte Phenolphtaleïn keine alkalische Reaktion mehr. Filtrate, Dekantations- und Waschwasser sind völlig kupferfrei. Die Niederschläge wurden zwei Stunden getrocknet, dann wie vorher das Filter zuerst getrennt verascht, fünf Minuten geglüht, dann drei Tropfen

Salpetersäure dazugegeben und zur Trockene verdampft, hierauf erst die Hauptmenge dazugegeben und geglüht:

1 Std. üb. d. Brenner stark gegl. Cu O:	0,3981 g	0,3989 g
1 „ „ „ „ „ „ „ :	0,3980 „	0,3988 „
Auf 10 ccm reduziert gef. Cu O:	0,3977 „	0,3975 „

Die Glühprodukte zeigen wie vorher geprüft keine Spur alkalischer Reaktion. Von einer Prüfung auf Kieselsäure wurde, da die Resultate fast theoretisch erscheinen, auch diesmal noch Abstand genommen.

2. Fällungen mit 1 n. Natronlauge.

	Versuch 83	Versuch 84
Abgewogene Kupferchloridlösung:	10,6280 g	10,6164 g
Genau 10 ccm enth. theor. Cu O:	0,3975 „	0,3975 „

Die Fällung wurde wie früher ausgeführt, nur statt mit Kalilauge mit 20 ccm 1 n. Natronlauge, diesmal wurde nicht dekantiert. Nach Verbrauch von 75—100 ccm Waschwasser zeigten Phenolphtaleïn keine alkalische Reaktion mehr; Zeitdauer für Fällung, Filtrieren und Auswaschen 60—70 Minuten, Filtrate und Waschwasser sind völlig kupferfrei. Die Niederschläge wurden getrocknet und die Filter wieder getrennt verascht. Bei Versuch 83 wurde ausprobiert, ob nach kurzem Glühen alle Filterkohle verbrennt, um hintennach keine Reduktion befürchten zu müssen.

15 Min. üb. d. Brenner stark gegl. Cu O:	0,3996 g	0,3981 g
15 „ „ „ „ „ „ „ :	0,4001 „	0,3986 „
15 „ „ „ „ „ „ „ :	0,3996 „	0,3984 „
15 „ „ „ „ „ „ „ :	0,3994 „	0,3981 „

Bei diesen Wägungen wurde zum ersten Mal beobachtet, dass das mit Alkalihydroxyden gefällte Kupferoxyd etwas hygroskopisch ist, was mit mehreren Literaturangaben übereinstimmt.

Die Glühprodukte zeigen keinen Alkaligehalt.

Kieselsäureprüfung: Beide Proben wurden in Salzsäure gelöst, die Lösung in einem Platinschälchen zur Trockene verdampft, der Rückstand mit Salzsäure befeuchtet und dann mit

Wasser aufgenommen, es bleibt ein weisser unlöslicher Rückstand, welcher abfiltriert, gut ausgewaschen und durch Glühen bestimmt wurde.

Der Kieselsäuregehalt beträgt SiO_2:	0,0009 g	0,0004 g

Die Resultate auf 10 ccm reduziert, sind nun:

Vor der SiO_2-Abscheidung CuO:	0,3983 g	0,3975 g
Nach „ „ „ „ :	0,3974 „	0,3971 „

	Versuch 85	Versuch 86
Abgewogene Kupferchloridlösung:	10,6253 g	10,5994 g
Genau 10 ccm enth. theor. CuO:	0,3975 „	0,3975 „

Die beiden Proben wurden wie früher gefällt, aber zweimal dekantiert. Bei Versuch 85 zeigte sich nach Gebrauch von 100 ccm Waschwasser mit Phenolphtaleïn keine alkalische Reaktion mehr — Zeitdauer für Fällen, Dekantieren und Auswaschen 60 Minuten — bei Versuch 86 zeigte sich nach Gebrauch von 75 ccm Waschwasser mit Phenolphtaleïn keine alkalische Reaktion mehr — Zeitdauer für Fällen, Dekantieren und Auswaschen 75 Minuten. Filtrate, Dekantationswasser und Waschwasser sind wieder völlig kupferfrei. Filter und Niederschlag wurden getrennt verascht, dann geglüht und gewogen. (Hiebei wurde auch wieder Hygroskopicität des Kupferoxyds beobachtet).

15 Min. üb. d. Brenner gegl. CuO:	0,3990 g	0,3982 g
15 „ „ „ „ „ :	0,3989 „	0,3980 „
15 „ „ „ „ „ :	0,3987 „	0,3977 „
15 „ „ „ „ „ :	0,3986 „	0,3977 „

Die Glühprodukte zeigen keinen Alkaligehalt, dagegen findet sich wie vorher untersucht wieder Kieselsäure.

Der Kieselsäuregehalt beträgt SiO_2:	0,0007 g	0,0003 g

Die Resultate auf 10 ccm reduziert sind nun:

Vor der SiO_2-Abscheidung CuO:	0,3979 g	0,3976 g
Nach „ „ „ „ :	0,3972 „	0,3973 „

Anhang: Bei den beiden folgenden Versuchen, bei welchen wieder mit Kalilauge gefällt wurde, wurde bei der Prüfung auf Alkali nicht bloss auf Alkalihydroxyd, sondern auch auf Alkalisalz, in unserem Fall auf das durch die Fällung entstandene Kaliumchlorid Rücksicht genommen.

	Versuch 87	Versuch 88
Abgew. Kupferchloridlösung:	10,4203 g	10,4746 g
Genau 10 ccm enth. theor. Cu O:	0,3975 „	0,3975 „

Die Fällung wurde wie früher ausgeführt, nach zweimaligem Auswaschen zeigten die Proben noch deutliche alkalische und Chlorreaktion, nach weiterem einmaligem Auswaschen ist bei Versuch 87 auch die Chlorreaktion völlig verschwunden, bei Versuch 88 erst nach öfterem Auswaschen. Filtrate und Waschwasser sind völlig kupferfrei. Die quantitative Bestimmung der Niederschläge erfolgte wie früher:

1 Std üb. d. Brenner stark gegl. Cu O:	0,3922 g	0,3948 g
1 „ „ „ „ „ „ „ :	0,3921 „	0,3947 „

Die Glühprodukte zeigen wieder keinen Alkaligehalt, geben aber auch keine Chlorreaktion. Dagegen bleibt diesmal nach dem Auflösen in Salzsäure ein schwacher, kohliger Rückstand.

Der Kieselsäuregehalt beträgt SiO_2:	0,0007 g	0,0007 g

Die Resultate auf 10 ccm reduziert sind nun:

Vor der SiO_2-Abscheidung Cu O:	0,3987 g	0,3992 g
Nach „ „ „ „ :	0,3980 „	0,3985 „

Die diesmal etwas zu hohen Resultate sind wohl auf den kohligen Rückstand zurückzuführen.

Bei gutem Auswaschen lässt sich also der ursprüngliche Chlorgehalt der Niederschläge leicht vollständig entfernen.

3. Versuche unter Aenderung der Metallkonzentration.

Als Ausgangsmaterial für diese Versuche dienten die bereits für die analogen Versuche bei der Abröstmethode hergestellten und verwendeten verdünnten Kupferchloridlösungen; den kleinen Kupfermengen wurde auch ungefähr der Gehalt der zur Fällung verwendeten Natronlauge angepasst.

a) $\frac{1}{100}$ n. $CuCl_2$-Lösung.	Versuch 89	Versuch 90

Je 100 ccm der Lösung wurden mit 2 ccm 1 n. Natronlauge gefällt, die Niederschläge ohne Dekantieren ausgewaschen,

letztere vollständig getrocknet, dann wegen der kleinen Menge Filter samt Niederschlag am Platindraht verascht und geglüht:

30 Min. üb. d. Brenn. stark gegl. CuO: 0,0394 g 0,0393 g
30 „ „ „ „ „ „ „ : 0,0399 „ 0,0399 „
30 „ „ „ „ „ „ „ : 0,0397 „ 0,0397 „

Die Glührückstände erwiesen sich als völlig alkalifrei, dagegen zeigen sie einen kleinen Kieselsäuregehalt:

Gefunden an Kieselsäure SiO_2: 0,0001 g 0,0002 g
Wirklicher Kupferoxydwert CuO: 0,0396 „ 0,0395 „
Nach der Berechnung sind enthalten CuO: 0,0397 g

b) $\frac{1}{1000}$ n. $CuCl_2$-Lösung. Versuch 91 Versuch 92

Je 100 ccm der Lösung wurden wie sonst mit 20 ccm $\frac{1}{10}$ n. Natronlauge gefällt, Filtrieren, Auswaschen und Glühen wie vorher ausgeführt; nur wurden vor dem 3. Glühen die Proben mit einigen Tropfen Salpetersäure zur Trockene verdampft und abermals geglüht und gewogen, was aber auf das Resultat keinen Einfluss hat.

15 Min. üb. d. Brenner stark gegl. CuO: 0,0042 g 0,0044 g
15 „ „ „ „ „ „ „ : 0,0044 „ 0,0044 „
15 „ „ „ „ „ „ „ : 0,0044 „ 0,0044 „

Nach der Berechnung sind enthalten CuO: 0,0040 g

Die Glührückstände erwiesen sich als völlig alkalifrei. Auf Kieselsäure wurde nicht mehr geprüft, aber jedenfalls sind die zu hohen Resultate wieder auf einen Kieselsäuregehalt zurückzuführen.

c) $\frac{1}{10000}$ n. $CuCl_2$-Lösung Versuch 93 Versuch 94

Je 100 ccm der Lösung wurden mit 2 ccm $\frac{1}{10}$ n. Natronlauge gefällt; der Niederschlag tritt zuerst als leichte Braunfärbung der Lösung auf, lässt sich aber ganz gut filtrieren, die Rückstände in der Porzellanschale wurden auch wie sonst mit Salpetersäure behandelt und s. w. alles wie früher:

30 Min. üb. d. Brenner stark gegl. CuO: 0,0007 g 0,0007 g
30 „ „ „ „ „ „ „ : 0,0004 „ 0,0006 „

Nach der Berechnung sind enthalten CuO: 0,0004 g

Die Glühprodukte erwiesen sich als völlig alkalifrei.

4. Fällungen mit starken Alkalihydroxyden sowie bei Gegenwart von Alkalinitraten.

Versuch 95 Versuch 96

Abgew. $CuCl_2$-Lösung: 10,6311 g 10,6150 g

Die Kupferlösung wurde diesmal mit 20 ccm 5 n. Natronlauge gefällt, beim Filtrieren zuerst zweimal dekantiert, dann filtriert und ausgewaschen; nach Verbrauch von 150—200 ccm Waschwasser gibt dasselbe mit Phenolphtaleïn keine alkalische Reaktion mehr. Jetzt aber lassen sich im Filtrate und im Dekantationswasser kleine Kupfermengen nachweisen, nur die Waschwasser sind kupferfrei. Daraus darf geschlossen werden: Starke Alkalihydroxyde verhindern die vollständige Ausfällung des Kupfers, bezw. bringen kleine Mengen des Niederschlages wieder in Lösung. Von einer weiteren quantitativen Bestimmung wurde abgesehen.

Zwei qualitative Versuche. Versuch 97 Versuch 98

„Es ist die Behauptung aufgestellt worden, dass grosse Mengen von Alkalinitraten die vollständige Fällung des Kupfers mit Alkalihydroxyden verhindern; die Beobachtung bedarf jedoch der Bestätigung.“ Diese Bemerkung von Koninck-Meineke gab die Anregung zu den beiden Versuchen.

Je 10 ccm der Kupferchloridlösung wurden in eine Porzellanschale abgemessen, dazu ca. 10 g Kalisalpeter gegeben auf 100 ccm verdünnt, dann wie früher mit 20 ccm 1 n. Natronlauge die Fällung ausgeführt, ohne Dekantieren filtriert und bis zum Verschwinden der alkalischen Reaktion ausgewaschen. Die Filtrate sind ganz farblos, Filtrate und Waschwasser zeigen sich ganz kupferfrei.

Daraus geht hervor, dass auch grosse Mengen von Alkalinitraten die völlige Ausfällung des Kupfers mit Alkalihydroxyden nicht zu hindern vermögen.

Endergebnis: Die Fällung von Kupferlösungen mit Alkalihydroxyden in Porzellanschalen gibt für dessen quantitative Bestimmung als Oxyd gut brauchbare, allerdings konstant zu hohe Resultate; letzterer Umstand rührt nur von einem Gehalt des Glühproduktes an Kieselsäure

her, Alkali konnte in keinem Fall nachgewiesen werden; nach der Berücksichtigung des Kieselsäuregehaltes liefert die Methode sehr gute Resultate. Dabei tritt kein bemerkenswerter Unterschied auf, ob die Fällung mit Kalilauge oder Natronlauge ausgeführt wird (Vers. 79—86); wichtig ist nur, dass nicht zu konzentriertes Alkalihydroxyd angewendet wird (Vers. 95 u. 96), weil sonst die Fällung des Kupfers nicht quantitativ verläuft. Dagegen vermag auch die Gegenwart grosser Mengen von Alkalinitraten die vollständige Fällung nicht im geringsten zu behindern (Vers. 97 u. 98). Mit verdünntem Alkali lassen sich selbst die kleinsten Kupfermengen noch quantitativ bestimmen.

Unter diesen Bedingungen enthalten Filtrate, Dekantationswasser und Waschwasser, mit Schwefelwasserstoff geprüft keine Spuren von Kupfer. Im Gegensatz zu der Ansicht von Konink-Meineke können die Niederschläge auch ohne Dekantieren verhältnismässig schnell bis zum völligen Verschwinden der alkalischen und Chlorreaktion ausgewaschen werden. Der Verbrauch des hiezu nötigen Waschwassers ist der gleiche, ob vorher dekantiert wurde oder nicht, ebenso die dazu nötige Zeit (Vers. 97—98); also ist das Dekantieren völlig überflüssig.

Ebenso zeigt im Gegensatz zu der Ansicht von Konink-Meineke das Glühprodukt mit Wasser ausgekocht in keinem Fall auch nur eine Spur alkalischer oder Chlorreaktion. Ein nachträgliches Auswaschen des Glühproduktes mit Wasser, wie Konink-Meineke und Fresenius angeben, hat also keinen Zweck.

Dagegen enthalten die Glühprodukte stets kleine Mengen von Kieselsäure. Der Kieselsäuregehalt scheint einigermassen von der Menge und Konzentration des verwendeten Alkali abzuhängen, doch ist auch bei Anwendung sehr verdünnten Alkalis verhältnismässig viel Kieselsäure zugegen, was bei genauen Bestimmungen noch wohl in Rechnung zu ziehen ist.

Filter und Niederschlag sind — im Gegensatz zu der Ansicht von Konink-Meineke — bei grösseren

Niederschlagsmengen immer getrennt zu veraschen, weil sonst viel zu niedrige Resultate erhalten werden infolge durch die Filterkohle bewirkter Reduktion zu Kupfer, das der Umständlichkeiten halber mit Salpetersäure nur schwer wieder oxydiert werden könnte.

Die Glühdauer der Niederschläge soll bei grossen Mengen immer mindestens eine Stunde betragen, weil sonst die Resultate schon von vornherein zu hoch ausfallen, aber auch bei kleineren Mengen ist es gut, mindestens eine halbe Stunde zu glühen. Während mehrerer Wägungen wurde deutlich Hygroskopicität des Kupferoxyds beobachtet.

III. Abschnitt.

Ueber die elektrolytische Bestimmung des Kupfers.

Die elektrolytische Bestimmung des Kupfers geschieht gewöhnlich durch Abscheidung aus salpetersaurer oder schwefelsaurer Lösung, kann aber auch in ammoniakalischer oder cyankalischer Lösung ausgeführt werden. Nur die beiden ersten Fälle sollen im Nachfolgenden behandelt werden.

a) Abscheidung von Kupfer aus salpetersaurer Lösung in einer Platinschale.

Diese Methode wurde von W. Gibbs **1864** zuerst in die analytische Chemie eingeführt. Die Literatur hierüber ist so reich und weit verzweigt, dass hier nicht näher darauf eingegangen werden kann. Hier sei nur kurz folgendes erwähnt:

1896 hat E. Murmann[1]) die elektrolytische Fällung von Kupfer aus salpetersaurer Lösung in Platinschalen auf ihre Genauigkeit geprüft. Zunächst kommt er betreff Wägens von grösseren Platinschalen zu dem Schluss, dass es für die Praxis vorzuziehen ist, gleich von vorneherein die etwa 5 Min. in freier Luft gestandene Schale zu wägen. — „Zur Prüfung der Genauigkeit der elektrolytischen Ausfällung wurde in Wasserstoff ausgeglühtes reines elektrolytisches Kupfer verwendet, in Salpetersäure gelöst, die überschüssige Säure abgestumpft und zur Prüfung der vollständigen Ausfällung die ablaufende Flüssigkeit mit Schwefelwasserstoffwasser versetzt; sie blieb vollkommen ungefärbt.“ Das Gewicht des Kupfers wurde immer zu hoch gefunden, was er durch eingeschlossene Feuchtigkeit erklärt.

Nach Hampe **1897**[2]) kann dagegen das elektrolytische Verfahren als durchaus genau bezeichnet werden, zumal es das einzige sei, welches eine direkte Bestimmung des Kupfers in beliebig grosser Menge gestattet. E. Murmann's zu hohe Resultate erklärt er dadurch, dass er das abgeschiedene Kupfer nicht genügend lange bei 100 Grad trocknete.

---

[1]) Vergl. Monatshefte für Chemie 17. 697 (726).

[2]) Zeitschr. f. anal. Chemie 37, 331.

1905 schreibt E. Murmann [1]) dagegen eine Erwiderung auf Hampe's Kritik und weist nach, dass bei Anwendung von 10 g Kupfer das Gewicht wirklich 0,009—0,022 % zu hoch ist.

Für die praktische Ausführung der Elektrolyse vergleiche man ferner noch die Lehrbücher der analytischen Chemie „W. v. Miller u. H. Kiliani" und „Treadwell", Analytische Chemie.

Die nachfolgenden elektrolytischen Fällungen aus salpetersaurer Lösung wurden nun im allgemeinen stets folgendermassen ausgeführt: Die als Kathode verwendete Platinschale von ca. 12—15 cm Durchmesser und 5 cm Höhe wurde vor jedem Gebrauch mit Salpetersäure ausgekocht, mit Wasser gereinigt, geglüht, in den Exsikkator gestellt, nach 20—30 Minuten auf die Wage gebracht und erst nach 10 Minuten gewogen (es wurde ebenfalls gefunden, dass die Platinschale sonst während des Wägens zunimmt). Dann wurde sogleich der Kupfervitriol eingewogen, hierauf das Salz in Wasser gelöst, ca. 100 ccm Volumen, zu welchem 4 ccm konzentrierte Salpetersäure gegeben wurde, und zwar so, dass die Flüssigkeit vom Rande der Schale ca. 1 ½ cm abstand. Die Elektrolyse wurde ausgeführt auf einem Universalstatif unter Verwendung einer Platin-Schirm-Anode bei einem Elektrodenabstand von 1 ½ cm, einer Temperatur von 50—60 Grad, mit einer Spannung von 4 Volt und einer von 1,2—1,5 Amp. allmählich sich steigernder Stromstärke. Dabei wurde von Zeit zu Zeit Wasser nachgegossen, sodass das sich abscheidende Kupfer immer vor Luftzutritt geschützt war. Auf die Vollständigkeit der Fällung wurde durch 15 Minuten langes Einhängen einer Platin-Hilfselektrode geprüft. Dann wurde ohne Stromunterbrechung und fortwährender Wasserbedeckung mit der in „W. Miller und H. Kiliani" angegebenen Hebeflaschevorrichtung mit destilliertem Wasser (ca. 1000 ccm) ausgewaschen, schliesslich der Strom unterbrochen, die Flüssigkeit abgegossen, die Schale mit dem Niederschlag zuerst mit Wasser, dann mit zweimal destilliertem, rückstandfreiem Alkohol nach-

[1]) Zeitschr. f. anal. Chemie 44, 269.

gespült, hierauf bei 100 Grad in ca. $^1/_2$ Minute getrocknet, in den Exsikkator gestellt, nach 20 Minuten auf die Wage gebracht und nach weiteren 10 Minuten gewogen.

Versuch 99

Angew. Cu: 0,1357 g
Gef. „ : 0,1355 „

Das Resultat scheint fast theoretisch richtig zu sein; allein es wurde weder der Kupferniederschlag, noch die Waschflüssigkeit weiter untersucht.

Versuch 100

Angew. Cu: 0,3925 g
Gef. „ : 0,3910 „

Auch hier wurde weder der Kupferniederschlag, noch das Waschwasser weiter untersucht.

Versuch 101

Angew. Cu: 0,3973 g
Gef. „ : 0,3955 „

Der Kupferniederschlag wurde in Salpetersäure gelöst, dabei hinterbleibt aber ein schwarzer körniger Rückstand, welcher sich erst in kochendem Königswasser mit gelblicher Farbe auflöst, was auf Platin hindeutet. — Die ganze Waschflüssigkeit wurde zur Trockene verdampft, mit etwas Salzsäure aufgenommen und ergab mit einem Zinkblech geprüft Kupferreaktion.

Versuch 102.

Angew. Cu: 0,3946 g
Gef. „ : 0,3946 „

Dieses Resultat ist nur scheinbar theoretisch genau! Der Kupferniederschlag hinterlässt nach dem Auflösen in Salpetersäure wieder einen schwarzen feinkörnigen Rückstand, welcher sich erst nach einstündigem Kochen in Königswasser löst. Zur Trockene verdampft und mit Salzsäure aufgenommen, wird eine gelbe Lösung erhalten, welche mit Schwefelwasserstoff einen schwarzbraunen Niederschlag gibt, der sich in heisser Salpetersäure nicht löst, also Platinsulfid zu sein scheint.

Die ganze Waschflüssigkeit wurde wieder zur Trockene verdampft, mit Salzsäure abgeraucht und in die verdünnte Lösung Schwefelwasserstoff eingeleitet. Es fällt rasch ein schwarzer Niederschlag. Dieser wurde getrocknet, verascht und mit Salpetersäure gelöst: es wurde erhalten eine blaue Lösung und wieder ein geringer schwarzer Rückstand (Platin?). Von diesem wurde abfiltriert, das Filtrat wie vorher behandelt, worauf mit Schwefelwasserstoff wieder ein schwarzer Niederschlag ausfällt, schätzungsweise 1,5 mg Cu enthaltend.

Versuch 103

Angew. Cu: 0,3971 g
Gef. „ : 0,3948 „

In der salpetersauren Lösung des Kupferniederschlages konnte diesmal kein Rückstand beobachtet werden. Die Waschflüssigkeit gibt mit Schwefelwasserstoff einen Niederschlag von Kupfersulfid (vielleicht platinhaltig?), welcher als Kupferoxyd durch Abrösten bestimmt wurde. So wurde gefunden Cu O: 0,0026 g = Cu: 0,0020 g.

Versuch 104

Angew. Cu: 0,2152 g
Gef. „ : 0,2140 „

Die Elektrolyse dauerte $2\,^1/_2$ Stunden, darnach wurden aber noch Spuren von Kupfer an der Hilfselektrode gefunden.

In der salpetersauren Lösung des Kupferniederschlages konnte auch diesmal kein Rückstand beobachtet werden. Die Waschflüssigkeit gibt wieder einen Niederschlag von Kupfersulfid (platinhaltig?), welcher wieder als Kupferoxyd bestimmt wurde, so wurde gefunden Cu O: 0,0012 g = Cu: 0,0010 g.

Versuch 105

Angew. Cu: 0,2294 g
Gef. „ : 0,2294 „

Dauer der Elektrolyse vier Stunden, worauf die Hilfselektrode keine Spur Kupfer mehr anzeigt; doch ist auch diesmal das Resultat nur scheinbar genau; denn der Kupferniederschlag in Salpetersäure gelöst zeigt wieder einen ziemlich

starken schwarzen Rückstand, welcher abfiltriert, geglüht und gewogen wurde; es ergab sich 0,1 mg Platin wie beim nächsten Versuch genau festgestellt wurde. Die Waschflüssigkeit gibt mit Schwefelwasserstoff wieder einen schwarzen Niederschlag, bestimmt als Cu O: 0,0011 g = Cu 0,0009 g. (Aber auch dieses Kupfer ist platinhaltig, wie nachfolgend gezeigt wird.)

Versuch 106

Angew. Cu: 0,2110 g

Gef. „: 0,2115 „!!

Dauer der Elektrolyse fünf Stunden, nach vier Stunden zeigte die Hilfselektrode noch Spuren Kupfer an, worauf noch eine Stunde weiter elektrolysiert wurde. Die salpetersaure Lösung des Kupferniederschlages hinterlässt wieder einen schwarzen Rückstand, bestimmt Platin: 0,0002 g. Die Waschflüssigkeit enthält wieder Cu O: 0,0009 g = Cu: 0,0007 (platinhaltig!)

Genaue Untersuchung des schwarzen Rückstandes vom Kupferniederschlag: die gewogenen Glühprodukte des schwarzen Rückstandes von den Versuchen 105 und 106 wurden zusammen mit einigen Tropfen Königswasser behandelt, worin sie sich vollständig lösen; die Lösung gibt mit Kaliumchlorid nach dem Verdunsten unter dem Mikroskop sehr schöne und reichliche Kristalle von Kaliumplatinchlorid; der schwarze feinkörnige Rückstand in der salpetersauren Lösung des Kupferniederschlages ist also sicher Platin.

Genaue Untersuchung des aus der gesamten Waschflüssigkeit mit Schwefelwasserstoff erhaltenen Niederschlages: die von Versuchen 105 und 106 erhaltenen Schwefelwasserstoffniederschläge wurden nach dem Glühen und Wägen in Salzsäure zu lösen versucht, sie lösen sich nicht vollständig. Die Lösung selbst färbt sich ammoniakalisch gemacht blau, enthält also sicher Kupfer. Der nicht gelöste Rückstand wurde abfiltriert und gibt wie vorher weiter behandelt, ebenso schön die Kaliumplatinchloridreaktion.

Die Waschflüssigkeit enthält also wohl in der Hauptsache Kupfer, aber auch kleine Mengen von Platin.

Endergebnis: Die Versuche ergeben, dass die elektrolytische Abscheidung des Kupfers aus salpetersaurer

Lösung nicht den Grad von Genauigkeit besitzt, welcher dieser Methode vielfach nachgerühmt wird; bei Anwendung grösserer Kupfermengen, schon bei 0,2 g Kupfer, dürfte sie für feine quantitative Bestimmungen wohl überhaupt nicht brauchbar sein. Die durch die Elektrolyse gefundenen Resultate sind meistens zu niedrig, doch erhält man öfters auch scheinbar theoretische, ja sogar höhere Werte.

Nach den gewonnenen Erfahrungen wird die Ungenauigkeit der Resultate durch zwei Umstände verursacht:

1. Die Abscheidung des Platins während der Elektrolyse; es scheidet sich jedenfalls von der Anode Platin ab, das sich zum Teil in dem Kupferniederschlag, zum Teil in der Waschflüssigkeit wieder findet. Siehe besonders Versuch 106.

2. Die Unvollständigkeit der Kupferabscheidung; bei allen Versuchen, bei welchen geprüft wurde (vgl. Versuch 101—106), konnten in der Waschflüssigkeit nicht unbeträchtliche Kupfermengen nachgewiesen werden. Diese Kupfermengen fanden sich in der Waschflüssigkeit, selbst wenn die Resultate scheinbar theoretisch (vgl. Versuche 102 und 105) oder gar zu hoch (vgl. Versuch 106) waren, ferner trotz sehr langer Dauer der Elektrolyse (vgl. Versuch 105 und 106), wogegen Treadwell angibt, dass bei Anwendung von 0,3 g Kupfer die Elektrolyse in zwei Stunden beendet sei — und obwohl die Platinhilfselektrode keine Spur Kupfer mehr anzeigte.

Diese beiden Umstände — die Abscheidung von Platin und die Unvollständigkeit der Fällung — bewirken durch nicht mehr genauer kontrollierbare Kompensationen der Resultate, dass die Methode an ziemlicher Ungenauigkeit leidet.

b) Abscheidung von Kupfer aus schwefelsaurer Lösung auf einer Drahtnetzelektrode (nach F. Foerster).

Seitdem C. Winkler[1]) 1899 die Anwendung von Elektroden aus Platindrahtgewebe zur elektrolytischen Metallfällung eingeführt und dann hierauf unter Benützung dieser Elektroden-

[1]) Berliner Berichte 32, 2192 (1899).

form F. Foerster[1]) **1906** die Anwendung derselben für einzelne Metallfällungen, besonders auch für Kupfer, aus schwefelsaurer Lösung genauer ausgearbeitet hat, wird diese Methode zur elektrolytischen Abscheidung des Kupfers allgemein angewendet. Diese Abhandlung ist die wichtigste hier einschlägige Arbeit.

Die nachfolgenden elektrolytischen Kupferfällungen wurden im allgemeinen genau nach den Vorschriften von F. Foerster, bezw. Treadwell[2]) folgendermassen ausgeführt:

Als Ausgangsmaterial diente wieder der auch sonst verwendete Kupfervitriol, welcher wie früher in die als Zelle verwendeten Bechergläser entweder direkt oder vermittels Wägegläschen abgewogen wurde. Bei den meisten Versuchen wurden zylindrische Bechergläser von 5 cm Weite und 9 cm Höhe verwendet, sodass bei genau 100 ccm Volumen des Elektrolyten die Kathode völlig bedeckt war. Die verwendeten Platindrahtnetzelektroden waren $3^1/_2$ cm weit und 5 cm hoch bei einem Umfang von $11^1/_2$ cm, also mit einer Fläche von ca. 60 qcm (Foerster verwendete eine Kathode von 50 qcm). Die Versuchsanordnung war stets die, dass der Kathodenzylinder bis nahezu auf den Boden des Becherglases in dasselbe eingesetzt wurde; in seiner Achse befand sich eine die Anode bildende Platindrahtspirale; beide Elektroden wurden an dem Arme eines Elektrolysiergestells befestigt und mit dem Bleiakkumulator verbunden. Dessen Spannung wurde oft kontrolliert. Die Vorschriften über Stromunterbrechung, sorgfältiges Auswaschen des Niederschlages mit Wasser und Nachspülen mit Alkohol und Aether wurden genauestens eingehalten. Das Trocknen des Niederschlages geschah teils durch zweiminutenlanges Einhalten der Kathode in einen Trockenschrank, teils über sehr kleiner freier Flamme. Gewogen wurde erst, nachdem die Kathode bereits 5 Minuten auf der Wage gelegen war. Bei allen Versuchen wurde die Elektrolytflüssigkeit mit Schwefelwasserstoff-Gas auf Kupfer geprüft.

---

[1]) Zeitschr. f. angew. Chemie 19, 1842 u. 1889 (1906).

[2]) Treadwell: Lehrb. d. anal. Chemie II (1911).

A. Versuche unter Normalbedingungen.

I. Versuche mit 0,2 g Kupfer.

Diese Kupfermenge wurde zuerst gewählt gemäss der Angabe im Lehrbuch der quantitativen Analyse von H. Kiliani (1909), dass die Lösung 0,1—0,25 g Kupfer enthalten kann. Die Versuche wurden noch bei ca. 150 ccm Volumen von 0,2 n. Schwefelsäuregehalt bei einer ungefähren Temperatur von 80° ohne Gebrauch von Temperatur- und Stromstärke-Messinstrumenten ausgeführt.

Versuch 107

Angew. Cu: 0,2040 g
Gef. „ : 0,2035 „

Auf Vollständigkeit der Fällung wurde mit der Hilfselektrode nach 90 Minuten geprüft, es trat keine Kupferabscheidung mehr ein, beendet nach 110 Minuten. Das abgeschiedene Kupfer löst sich ohne Rückstand völlig in Salpetersäure. Die Elektrolytflüssigkeit wurde noch nicht geprüft.

	Versuch 108	Versuch 109
Angew. Cu:	0,2071 g	0,2148 g
Gef. „ :	0,2066 „	0,2141 „

Nach 80 Minuten geprüft findet an der Hilfselektrode keine Abscheidung mehr statt. Beendet nach 100 Minuten, in der Elektrolytflüssigkeit finden sich mit Schwefelwasserstoff Spuren von Kupfer.

	Versuch 110	Versuch 111
Angew. Cu:	0,2063 g	0,2066 g
Gef. „ :	0,2055 „	0,2062 „

Geprüft nach 75, bezw. 90 Minuten, keine Kupferabscheidung mehr an der Hilfselektrode bemerkbar, beendet nach 90, bezw. 100 Minuten. Die Elektrolytflüssigkeit zeigt wieder Spuren von Kupfer.

Versuch 112

Angew. Cu: 0,2132 g
Gef. „ : 0,2126 „

Geprüft nach 80 Minuten. Es findet keine Kupferabscheidung mehr statt, beendet nach 100 Minuten. Die Elektrolytflüssigkeit enthält wieder 0,3 mg Kupfer.

Das erhaltene metallische Kupfer wurde nach dem Auflösen und der Fällung mit Schwefelwasserstoff nach dem Abröstverfahren als Oxyd bestimmt:

Angew. Cu: 0,2126 g
= Cu O: 0,2661 „
Gef. „ : 0,2661 „

Versuch 113

Angew. Cu: 0,2069 g
Gef. „ : 0,2067 „

Geprüft nach 80 Minuten, keine Kupferabscheidung mehr sichtbar, beendet nach 100 Minuten, die Elektrolytflüssigkeit enthält noch Spuren von Kupfer.

Das abgeschiedene Kupfer wurde wie vorher als Oxyd bestimmt:

Angew. Cu: 0,2067 g
= Cu O: 0,2587 „
Gef. „ : 0,2582 „

Versuch 114

Angew. Cu: 0,2074 g
Gef. „ : 0,2071 „

Geprüft nach 80 Minuten, keine Kupferabscheidung mehr sichtbar, beendet nach 90 Minuten. Die Elektrolytflüssigkeit enthält 0,2 mg Kupfer.

Das abgeschiedene Kupfer wurde wie vorher als Oxyd bestimmt.

Angew. Cu: 0,2071 g
= Cu O: 0,2592 „
Gef. „ : 0,2590 „

	Versuch 115	Versuch 116
Angew. Cu:	0,2150 g	0,2062 g
Gef. „ :	0,2147 „	0,2057 „

Geprüft nach 100, bezw. 80 Minuten, keine Kupferabscheidung mehr sichtbar. Beendet nach 90, bezw. 120 Minuten. Die Elektrolytflüssigkeit enthält wieder ca. 0,2 mg Kupfer.

Die bisherigen Versuche haben ergeben: Während nach Foerster und den Angaben von Treadwell die Abscheidung von 0,2 g Kupfer in 72 Minuten beendet ist,

konnte es von mir selbst nach einer Elektrolysendauer von 120 Minuten nicht quantitativ niedergeschlagen werden. Allerdings zeigen die gewöhnlichen Proben auf Vollständigkeit der Fällung, nämlich Einhängen einer Platin-Hilfselektrode oder das Beobachten einer Kupferabscheidung beim Nachgiessen von Wasser an der neubenetzten Stelle des Kathodendrahtes (Treadwell) oder Aufhören der anodischen Sauerstoffentwicklung (Foerster) — nach 80 Min. keine Kupferabscheidung mehr an, allein die Elektrolytflüssigkeit gibt, konzentriert und durch Einleiten von Schwefelwasserstoff geprüft, nach längerem Stehen immer kleine Mengen eines schwarzen Niederschlages, welche als Kupfer identifiziert und zum Teil auch quantitativ bestimmt werden konnten.

Die quantitativen Bestimmungen bei den Versuchen 112–114 durch Ausfällung des elektrolytisch gewonnenen Kupfers aus seiner Lösung mit Schwefelwasserstoff und Ueberführung des Sulfidniederschlages in Oxyd sind noch neue Belege für die Genauigkeit des Abröstverfahrens.

II. Versuche mit einer $\frac{1}{10}$ n. Kupferlösung (ca. 0,3 g Cu).

Die folgenden Versuche wurden der Einheitlichkeit halber mit 100 ccm $\frac{1}{10}$ n. Kupferlösung (bei 0,2 n. Schwefelsäuregehalt) unter Aufrechterhaltung einer Temperatur von 80 Grad ausgeführt.

	Versuch 117	Versuch 118
Angew. Cu:	0,3210 g	0,3165 g
Gef. „ :	0,3202 „	0,3158 „

Geprüft mit der Hilfselektrode nach 60 Minuten keine Kupferabscheidung mehr sichtbar. Beendet nach 100, bezw. 75 Minuten. Die Elektrolytflüssigkeit enthält 0,4, bezw. 0,6 mg Kupfer.

	Versuch 119	Versuch 120
Angew. Cu:	0,3156 g	0,3365 g
Gef. „ :	0,3148 „	0,3358 „

Geprüft nach 60 Minuten, keine Kupferabscheidung mehr sichtbar, beendet nach 75 Minuten, die Elektrolytflüssigkeit enthält 0,5, bezw. 0,4 mg Kupfer.

Die letzten vier Versuche zeigten nochmals zur Genüge, dass die Prüfung mit der Hilfselektrode auf Vollständigkeit der Fällung ganz ungenau ist.

III. Versuche unter Aenderung der Kupferkonzentration.

Die folgenden Versuche wurden wie bisher bei 100 ccm Volumen und 0,2 n. Schwefelsäuregehalt bei einer Temperatur von 80 Grad ausgeführt.

Ca. 0,15 g Cu		Versuch 121	Versuch 122
	Angew. Cu:	0,1563 g	0,1586 g
	Gef. „ :	0,1560 „	0,1583 „

Elektrolysendauer 60 Minuten, schon nach 7 Minuten scheidet sich das Kupfer deutlich sichtbar auf der ganzen Kathode ab; die Elektrolytflüssigkeit enthält je 0,3 mg Kupfer.

Ca. 0,1 g Cu	Versuch 123
Angew. Cu:	0,1048 g
Gef. „ :	0,1046 „

Die Elektrolytflüssigkeit enthält 0,2 mg Kupfer. Zeitdauer 55 Minuten, das Kupfer scheidet sich schon nach 5 Minuten ab.

Ca. $\frac{1}{50}$ n. Cu-L.		Versuch 124	Versuch 125
	Angew. Cu:	0,0650 g	0,0641 g
	Gef. „ :	0,0650 „	0,0640 „

In der Elektrolytflüssigkeit beider Versuche finden sich noch deutliche Spuren von Kupfer. Zeitdauer 50 Minuten.

Ca. $\frac{1}{80}$ n. Cu-L.	Versuch 126
Angew. Cu:	0,0443 g
Gef. „ :	0,0443 g

In der Elektrolytflüssigkeit finden sich höchstens noch kleinste Spuren von Kupfer. Zeitdauer 45 Minuten.

$\frac{1}{100}$ n. $CuCl_2$-L.		Versuch 127	Versuch 128
	Abgew. Cu:	0,0314 g	0,0296 g
	Gef. „ :	0,0314 „	0,0296 „

Die Elektrolytflüssigkeit ist fast völlig frei von jeder Spur von Kupfer, Zeitdauer 40 Minuten.

$\frac{1}{1000}$ n. $CuCl_2$-L.

	Versuch 129	Versuch 130
Abgew. Cu:	0,0044 g	0,0049 g
Gef. „ :	0,0044 „	0,0049 „

In der Elektrolytflüssigkeit finden sich höchstens kleinste Spuren von Kupfer, Zeitdauer je 1 Stunde.

$\frac{1}{1000}$ n. $CuCl_2$-L.

	Versuch 131	Versuch 132
Abgew. Cu:	0,0034 g	0,0050 g
Gef. „ :	0,0034 „	0,0050 „

Die Elektrolytflüssigkeit ist vollständig rein von jeder Spur von Kupfer, Zeitdauer 30, bezw. 40 Minuten.

$\frac{1}{10000}$ n. $CuCl_2$-L.

	Versuch 133	Versuch 134
Abgew. Cu:	0,0004 g	0,0006 g
Gef. „ :	0,0004 „	0,0006 „

Die Elektrolytflüssigkeit ist vollständig rein von jeder Spur von Kupfer, Zeitdauer je 30 Minuten.

Diese Versuche haben gezeigt, dass mit abnehmender Kupferkonzentration die Abscheidung des Kupfers sich immer mehr der vollständigen quantitativen Ausfällung nähert, dass aber erst bei ungefähr $\frac{1}{100}$ n. Kupferkonzentration — sowohl dem Resultat nach, als auch hinsichtlich der Reinheit der Elektrolytflüssigkeit von jeder Spur von Kupfer — eine vollständige Abscheidung des Kupfers erzielt wird. Von Bedeutung ist, dass sich jetzt auch die kleinsten Kupfermengen, wie 0.4—0.6 mg, quantitativ abscheiden.

B. Versuche zur Erreichung einer möglichst quantitativen Fällung.

I. Durch lange Dauer der Elektrolyse:

Bei den folgenden Versuchen wurde darauf hin gearbeitet, auch bei grösseren Kupfermengen durch möglichst lange Elektrolysendauer Vollständigkeit der Fällung zu erzielen.

	Versuch 135	Versuch 136
Angew. Cu:	0,3133 g	0,3260 g
Gef. „ :	0,3127 „	0,3254 „

Aus der Elektrolytflüssigkeit quantitativ bestimmt je 0,3 mg Kupfer, Elektrolysendauer 2 Stunden.

	Versuch 137	Versuch 138
Angew. Cu:	0,3718 g	0,2650 g
Gef. „ :	0,3708 „	0,2642 „

Die Elektrolytflüssigkeit enthält bei Versuch 137 sehr viel Kupfer, bei Versuch 138 0,6 mg Kupfer, Elektrolysendauer 2 ½, bezw. 2 Stunden.

	Versuch 139	Versuch 140
Angew. Cu:	0,2130 g	0,2238 g
Gef. „ :	0,2126 „	0,2234 „

In der Elektrolytflüssigkeit quantitativ bestimmt je 0,3 mg Kupfer, Elektrolysendauer je 2 Stunden.

	Versuch 141	Versuch 142
Angew. Cu:	0,2131 g	0,2172 g
Gef. „ :	0,2128 „	0,2170 „

Die Elektrolytflüssigkeiten enthalten diesmal viel geringere Kupfermengen als sonst, aber immerhin noch deutlich sichtbar, Elektrolysendauer 3, bezw. 4 Stunden.

Die letzten acht Versuche zeigten, dass auch durch mehrstündige Elektrolysendauer weder bei grösseren noch bei kleineren Kupfermengen eine quantitative Abscheidung des Kupfers erreicht wird, wenn auch der Fehler bei abnehmendem Kupfergehalt sichtlich kleiner wird.

II. Durch höhere Stromstärke:

Daher wurde jetzt die Vollständigkeit der Fällung dadurch zu erzielen versucht, dass diejenige Stromstärke, bei welcher sich die Hauptmenge des Kupfers abscheidet, bis zum Schluss der Elektrolyse konstant erhalten werden sollte, in der Annahme, dass sich bei dieser grösseren Stromstärke die letzten Kupferteilchen abscheiden müssten. Zu diesem Zwecke musste zuerst die Stromstärke im Verlauf der Analyse ermittelt werden. Deshalb wurde bei den beiden nächsten Versuchen ein Ampèremeter von sehr geringem Eigenwiderstande in den Stromkreis eingeschaltet und dann wie gewöhnlich elektrolysiert.

	Versuch 143	Versuch 144
Angew. Cu:	0,3167 g	0,3183 g
Gef. „ :	0,3150 „	0,3177 „

Bei Versuch 143, wobei nur 60 Minuten elektrolysiert wurde, fanden sich in der Elektrolytflüssigkeit quantitativ bestimmt 1,3 mg Kupfer. Diese grosse Differenz dürfte daher rühren, dass durch die Einschaltung des Ampèremeters der Widerstand des Stromkreises erhöht wurde. Wie der andere Versuch zeigte, bei welchem 120 Minuten elektrolysiert wurde, gelang es hier, die gewöhnliche Differenz zu erreichen.

Bei diesen beiden Versuchen wurde von je 5 zu 5 Minuten am Ampèremeter die Stromstärke abgelesen; dabei zeigte sich, dass in den ersten 45 Minuten die Stromstärke von 0,40 auf 0,55 Ampère stieg, um dann in den nächsten 15 Minuten rasch auf 0,04 Ampère zu fallen und im weiteren Verlauf der Elektrolyse bei diesem Werte konstant zu bleiben.

Die folgenden Elektrolysen wurden nun unter Einschaltung des Ampèremeters mit zwei Bleiakkumulatoren in Hintereinanderschaltung ausgeführt und mit Hilfe eines Rheostaten die Stromstärke auf 0,5—0,6 Ampère während der ganzen Elektrolyse aufrecht erhalten.

Versuch 145	
Angew. Cu:	0,3273 g
Gef. „ :	0,3265 „

In der Elektrolytflüssigkeit wurden 0,5 mg Kupfer quantitativ bestimmt; Elektrolysendauer 50 Minuten.

	Versuch 146	Versuch 147
Angew. Cu:	0,3142 g	0,3175 g
Gef. „ :	0,3136 „	0,3168 „

In der Elektrolytflüssigkeit finden sich wieder kleine Kupfermengen, Elektrolysendauer 75 Minuten.

Diese Versuche zeigten, dass auch unter Beibehaltung der maximalen Stromstärke bis zum Schluss der Elektrolyse das Kupfer nicht quantitativ abgeschieden wird. Unter diesen Umständen wird gegen Schluss der Elektrolyse die Gasentwicklung wieder viel

stürmischer, weil sich jetzt auch an der Kathode Wasserstoff entwickelt, das abgeschiedene Kupfer wird dunkelrot und matt.

Nun wurde eine vollständige Kupferabscheidung folgendermassen zu erzielen versucht: die Elektrolyse wurde zuerst unter den gewöhnlichen Bedingungen begonnen, also mit 2 Volt Spannung, Absinkenlassen der Stromstärke und Beibehaltung der niedrigsten Stromstärke für kürzere oder längere Zeit; dann aber sollte zum Schluss noch die maximale Stromstärke von 0,5 Ampère kürzere oder längere Zeit angewendet werden, um die letzten Kupferteilchen abzuscheiden. Die hiezu nötige Versuchsanordnung war folgendermassen: den Strom lieferten wieder zwei Bleiakkumulatoren unter Einschaltung eines Ampèremeter und eines Rheostaten. Am Anfang der Elektrolyse wurden die Akkumulatoren parallel geschaltet und der Rheostat auf Null gestellt, also unter den gewöhnlichen Bedingungen elektrolysiert, die Einschaltung des Rheostaten hatte allerdings eine etwas geringere Stromstärke und damit langsamere Kupferabscheidung zur Folge; nachdem nach ca. 1 Stunde die Stromstärke abgesunken war, wurde dieser niedrigste Wert einige Zeit, 20—30 Minuten beibehalten, dann erst wieder wie bei den vorigen Versuchen durch Hintereinanderschaltung der Akkumulatoren und geeignete Widerstandsregulierung die Stromstärke bis zum Schluss auf circa 0,5 Ampère 30—60 Minuten aufrecht erhalten.

	Versuch 148	Versuch 149
Angew. Cu:	0,3179 g	0,3199 g
Gef. „ :	0,3172 „	0,3189 „

In der Elektrolytflüssigkeit quantitativ bestimmt je 0,5 mg Kupfer, Elektrolysendauer je 100 Minuten.

	Versuch 150	Versuch 151
Angew. Cu:	0,3216 g	0,3196 g
Gef. „ :	0,3207 „	0,3189 „

Die Elektrolytflüssigkeit enthält wieder kleine Kupfermengen. Elektrolysendauer 125, bezw. 110 Minuten.

	Versuch 152	Versuch 153
Angew. Cu:	0,3136 g	0,3194 g
Gef. „ :	0,3131 „	0,3188 „

In der Elektrolytflüssigkeit quantitativ bestimmt 0,5, bezw. 0,3 mg Kupfer, Elektrolysendauer je 150 Minuten.

Bei den folgenden Versuchen wurde mit einer noch höheren Stromstärke von 1—1,3 Ampère unter Beibehaltung der vorigen Versuchsanordnung elektrolysiert.

	Versuch 154	Versuch 155
Angew. Cu:	0,2140 g	0,2215 g
Gef. „ :	0,2139 „	0,2214 „

Elektrolysendauer je $2\,^1/_2$ Stunden, davon die letzten 75 Minuten bei 1—1,3 Ampère. Die Elektrolytflüssigkeit enthält nur noch kleinste Spuren von Kupfer, also eine praktisch vollständige Fällung.

	Versuch 156	Versuch 157
Angew. Cu:	0,3223 g	0,3068 g
Gef. „ :	0,3216 „	0,3063 „

Elektrolysendauer $2\,^1/_2$, bezw. 4 Stunden. Die letzten 1, bezw. 2 Stunden mit 1,3 Ampère, die Elektrolytflüssigkeiten enthalten aber wie früher wieder kleine Kupfermengen.

Die vorausgehenden Versuche haben gezeigt, dass auch durch erhöhte Stromstärke und sehr lange Elektrolysendauer bei Anwendung grosser Kupfermengen (0,3 g) eine vollständige Fällung nicht erreicht wird; nur bei kleineren Kupfermengen (0,2 g) wird durch lange Elektrolysendauer und hohe Stromstärke von ca. 1,3 Ampère eine quantitative Abscheidung erreicht (sowohl dem Gewicht nach, als auch hinsichtlich der Reinheit der Elektrolytflüssigkeit).

Wichtig dürfte noch folgende Beobachtung sein: während bei den Versuchen 145—147 das abgeschiedene Kupfer von dunkelroter Farbe war, wurde bei den letzten Versuchen das Kupfer wie gewöhnlich immer von hellroter Farbe erhalten. Die Ursache liegt darin, dass bei diesen letzten Versuchen erst

nach dem Absinken der Stromstärke auf ihr Minimum eine höhere Stromstärke angewendet wurde, wodurch den letzten Kupfermengen Gelegenheit geboten wurde, sich bei geringerer Stromstärke als glänzend hellroter Niederschlag abzuscheiden. Zu hohe Stromstärke bedingt einen dunkelroten schwammigen Niederschlag, nur bei einer gewissen niedrigen Stromstärke scheidet sich das Kupfer hellrot ab und wird durch nachfolgende erhöhte Stromstärke nicht mehr verändert.

III. Durch Aenderung des Fällungsvolumens:

Die früheren Versuche mit verschieden kleinen Kupfermengen haben gezeigt, dass mit abnehmendem Kupfergehalt bei gleichem Volumen Elektrolytflüssigkeit allmählich eine vollständige Fällung erzielt wird. Dieser Umstand legte die Vermutung nahe, dass auch grössere Kupfermengen bei entsprechend grossem Flüssigkeitsvolumen quantitativ abgeschieden werden könnten. Da ca. 0,05 g Kupfer bei 100 ccm vollständig gefällt wurden (siehe Versuche 124—126), so sollten ca. 0,2 g Kupfer bei 400 ccm Volumen quantitativ abgeschieden werden. Diese Versuche wurden unter sonst normalen Bedingungen mit der auch sonst benutzten Kathode ausgeführt.

	Versuch 158	Versuch 159
Angew. Cu:	0,2113 g	0,2117 g
Gef. „ :	0,2109 „	0,2113 „

Elektrolysendauer je 2 Stunden, das Kupfer scheidet sich sehr rasch auf der Kathode ab, aber in schwammigem dunkelroten Zustande. In der Elektrolytflüssigkeit finden sich wieder kleine Kupfermengen, welche quantitativ bestimmt sogar je 0,6 mg Kupfer ergaben, also ein höherer Wert als die Gewichtsdifferenz, sodass das abgeschiedene Kupfer sich vor der Wägung wohl schon etwas oxydiert hatte.

Dass die Fällung auch hier nicht vollständig war, ist jedenfalls dadurch bedingt, dass das Volumen der Elektrolytflüssigkeit im Verhältnis zu der Grösse und Oberfläche der Kathode zu gross war. Bei der konstant gehaltenen Temperatur von 80 Grad fand ausserhalb der Kathode nicht

die nötige Bewegung der Flüssigkeit statt, um die letzten Kupferteilchen an derselben zur Abscheidung zu bringen.

Dass auch bei diesen Versuchen das abgeschiedene Kupfer dunkelrot und schwammig war, dürfte denselben Grund haben wie bei den vorausgehenden Versuchen mit konstanter Stromstärke: zu geringe Kupferkonzentration in dem zu grossen Volumen bei zu hoher Stromstärke.

C. Versuche zur Erforschung der Ursachen für die Unvollständigkeit der Fällung.

I. Einfluss überschüssiger Schwefelsäure.

Die früher ausgeführten Versuche mit kleinen Kupfermengen haben gezeigt, dass unter sonst gleichen Bedingungen dieselben quantitativ abgeschieden werden. Da nun bei Anwendung grosser Mengen Kupfervitriols nebst der schon vorhandenen Schwefelsäure (in 100 ccm 5 ccm 2 n. Schwefelsäure) durch die Elektrolyse noch eine verhältnismässig grosse Quantität Schwefelsäure frei wird, was bei kleinen Mengen nicht der Fall ist, so wurde vermutet, dass die gegen Schluss der Elektrolyse eintretende höhere Schwefelsäurekonzentration die letzten Kupferteilchen in Lösung halte.

Für diese Ansicht sprachen zunächst auch noch die folgenden Versuche: die Elektrolysen wurden unter den gewöhnlichen Bedingungen bei 2 Volt Spannung nur unter Einschaltung des Ampèremeters ausgeführt; als aber die Stromstärke einige Zeit bereits auf ihrem Minimum sich hielt, wurde die Kathode mit der Hauptmenge des Kupfers herausgenommen und mit einer zweiten Kathode die Elektrolyse zu Ende geführt.

	Versuch 160	Versuch 161
Angew. Cu:	0,3163 g	0,3170 g
Gefunden an der 1. Kathode „ :	0,3131 „	0,3163 „
„ „ „ 2. „ „ :	0,0023 „	0,0002 „
Summa Cu:	0,3154 „	0,3165 „

Elektrolysendauer je 90 Minuten. Die Elektrolytflüssigkeiten enthalten wieder kleine Kupfermengen.

	Versuch 162	Versuch 163
Angew. Cu:	0,3635 g	0,2074 g
Gefunden an d. 1. Kathode „ :	0,3628 „	0,2071 „
„ „ „ 2. „ „ :	0,0002 „	0,0002 „
Summa Cu:	0,3630 g	0,2073 g

Elektrolysendauer 3, bezw. 2 Stunden, während bei Versuch 180 in der Elektrolytflüssigkeit die gewöhnlichen kleinen Kupfermengen gefunden wurden, enthielt diese bei Versuch 181 nur mehr Spuren von Kupfer.

Diese Versuche wiesen zunächst augenscheinlich darauf hin, dass die bei grossen Kupfermengen durch die Elektrolyse freiwerdende Schwefelsäure die Abscheidung der letzten Kupferteilchen selbst an einer frischen Kathode verhindere.

Daher wurde bei den beiden nächsten Versuchen diese überschüssige Schwefelsäure durch Zugabe von Ammoniak abgestumpft: die Versuche wurden unter normalen Bedingungen ausgeführt. Nachdem die Hauptmenge des Kupfers abgeschieden war und somit auch der grösste Teil der Schwefelsäure frei geworden, wurde eine dieser Menge acquivalente Ammoniakquantität — in diesem Falle 10 ccm 1 n. Ammoniaklösung — zum Elektrolyten gegeben und dann die Elektrolyse wie gewöhnlich zu Ende geführt.

	Versuch 164	Versuch 165
Angew. Cu:	0,3463 g	0,3180 g
Gef. „ :	0,3456 „	0,3174 „

Elektrolysendauer je 80 Minuten, die Elektrolytflüssigkeiten enthalten wieder kleine Kupfermengen. — Die beiden Versuche zeigten, dass die gegen Schluss der Elektrolyse erhöhte Schwefelsäurekonzentration die letzten Kupferteilchen nicht in Lösung hält, wenigstens wurde durch Neutralisation mit Ammoniak keine quantitative Fällung erreicht.

Den direkten Beweis dafür, dass tatsächlich die zunehmende Schwefelsäurekonzentration nicht die Ursache für die unvollständige Kupferabscheidung ist, erbrachten die beiden folgenden Versuche: Aus einer $\frac{1}{1000}$ n. Kupferlösung, bei welcher sonst quantitative

Fällung stattfindet (siehe Versuche 127 und 128) wurde auch dann noch, als sie ausser dem normalen Schwefelsäuregehalt noch 10 ccm 1 n. Schwefelsäure enthielt — es ist dies bei grösseren Kupfersulfatmengen die freiwerdende Schwefelsäure — das Kupfer völlig abgeschieden.

	Versuch 166	Versuch 167
Angew. Cu:	0,0031 g	0,0014 g
Gef. „ :	0,0031 „	0,0014 „

Dauer der Elektrolyse je 45 Minuten; die Elektrolytflüssigkeiten enthalten höchstens noch kleinste Spuren Kupfer.

Nach diesen Versuchen bleibt es zunächst unerklärlich, warum bei den Versuchen 160—163 auf der 2. Kathode die kleinen Kupfermengen trotz der überschüssigen Schwefelsäure nicht vollständig gefällt wurden. Da nun aber durch das Auswaschen der ersten Kathode die Elektrolytflüssigkeit verdünnt wurde (auf ca. 150 ccm), so dürfte der Grund für die Unvollständigkeit der Fällung derselbe sein, wie bei den Versuchen mit grösseren Fällungsvolumen, von 400 ccm (siehe Versuche 158 und 159), nämlich zu geringe Bewegung der Flüssigkeit während der Elektrolyse.

II. Einfluss grösserer, an der Platinkathode bereits abgeschiedener Kupfermengen auf die Vollständigkeit der Fällung.

a) Elektrolysen mit Unterbrechung.

Zunächst wurde daran gedacht, ob nicht etwa bei Fällung grösserer Kupfermengen eine eigenartige Beschaffenheit des niedergeschlagenen Kupfers z. B. eventueller Wasserstoffgehalt desselben an der Oberfläche, die Abscheidung der letzten Kupferteilchen verhindere. Daher wurde bei den folgenden Versuchen, welche unter sonst normalen Bedingungen ausgeführt wurden, nach Abscheidung des grössten Teils des Kupfers die Elektrolyse unterbrochen, die Kathode wie gewöhnlich gewaschen und getrocknet und eventuell auch gewogen, dann aber wieder eingehängt und zu Ende elektrolysiert.

	Versuch 168	Versuch 169
Angew. Cu:	0,1542 g	0,3173 g
Gef. „ :	0,1538 „	0,3166 „

Gesamtelektrolysendauer je 2 Stunden, davon die letzte Stunde nach Unterbrechung der Elektrolyse; in der Elektrolytflüssigkeit finden sich wieder kleine Kupfermengen.

	Versuch 170	Versuch 171
Angew. Cu:	0,3280 g	0,3206 g
Gefunden nach $1^1/_2$ Std. „ :	0,3272 „	0,3199 „
Nach weiteren 45 Min. „ :	0,3274 „	0,3201 „

Gesamtelektrolysendauer $2^1/_4$ Stunden; die Elektrolytflüssigkeiten enthalten wieder kleine Kupfermengen.

Durch die letzten vier Versuche wurde also konstatiert, dass die Beschaffenheit bereits abgeschiedener grösserer Kupfermengen unter sonst normalen Verhältnissen keinen erkennbaren Einfluss auf die Ausfällung der letzten kleinen Kupferteilchen ausübt.

b) Abscheidung kleiner Kupfermengen an einer verkupferten Platinelektrode.

Die bisherigen elektrolytischen Versuche, besonders mit kleinen Kupfermengen und sogar überschüssiger Schwefelsäure, erweckten den Anschein, als ob sich das Kupfer an einer frischen Platinkathode leichter abscheide, als an einer Kathode, an welcher bereits grössere Kupfermengen niedergeschlagen worden sind, sodass also die Unvollständigkeit der Fällung bei grossen Kupfermengen diesem Umstande zuzuschreiben wäre. Daher wurde die Fällung kleiner Kupfermengen an einer verkupferten Platinelektrode versucht. Dazu wurden auf den sonst verwendeten Kathoden schon vor Gebrauch ca. 0,3 g Kupfer, die bei normalen Verhältnissen zur Elektrolyse verwendete Kupfermenge, niedergeschlagen und die so vorbereiteten „Kupferkathoden“ zur Elektrolyse kleiner Kupfermengen unter sonst normalen Bedingungen verwendet.

	Versuch 172	Versuch 173
Angew. Cu:	0,0105 g	0,0045 g
Gef. „ :	0,0104 „	0,0044 „

Elektrolysendauer 2, bezw. 1 Stunde. In der Elektrolytflüssigkeit finden sich, besonders noch bei Versuch 172, kleine Spuren von Kupfer, aber sehr gering.

	Versuch 174	Versuch 175
Angew. Cu:	0,0054 g	0,0037 g
Gef. „ :	0,0055 „	0,0037 „

Elektrolysendauer je 1 Stunde, in der Elektrolytflüssigkeit finden sich höchstens noch kleinste Spuren Kupfer, welche praktisch als Null zu bezeichnen sind.

Diese Versuche, besonders die beiden letzten, haben gezeigt, dass sich an einer „Kupferkathode“ unter sonst normalen Bedingungen kleine Kupfermengen vollständig abscheiden, dass also bei Elektrolysen grösserer Kupfermengen an einer Platinelektrode die bereits abgeschiedene Hauptmenge des Kupfers die völlige Ausfällung der letzten Kupferteilchen allein nicht zu verhindern vermöchte.

c) Abscheidung kleiner Kupfermengen an einer „Kupferkathode“ bei Anwesenheit überschüssiger Schwefelsäure.

Nun blieb noch die Annahme übrig, dass sich zwar kleine Kupfermengen an einer Kupferkathode unter normalen Bedingungen niederschlagen, dass aber vielleicht überschüssige Schwefelsäure die vollständige Ausfällung unter diesen Umständen verhindere. Daher wurde bei den folgenden Versuchen mit einer „Kupferkathode“ ausser dem normalen Schwefelsäuregehalt noch überschüssige Schwefelsäure in wechselnden Mengen dazugegeben.

	Versuch 176	Versuch 177
Angew. Cu:	0,0075 g	0,0079 g
Gef. „ :	0,0073 „	0,0078 „

Elektrolysendauer eine Stunde. Die Elektrolytflüssigkeit enthielt ausser ihrem 0,2 n. Schwefelsäuregehalt noch 10—15 ccm 1 n. Schwefelsäure, welche der bei Elektrolysen mit grossen

Kupfermengen freiwerdenden Schwefelsäure entspricht. Beim Einleiten von Schwefelwasserstoff in die Elektrolytflüssigkeit zeigt sich im Gegensatz zu den vorigen Versuchen sofort Gelbfärbung und dann ein kleiner Niederschlag von Kupfersulfid. Dass die Resultate trotzdem fast theoretisch sind, scheint von einer geringen Oxydation des Kupfers herzukommen, worauf auch der jetzt schwammige braunrote Zustand des Kupfers hinweist.

Versuch 178

Angew. Cu:	0,0114 g
Gef. „ :	0,0111 „

Elektrolysendauer 1 Stunde. Die Elektrolytflüssigkeit enthält ca. 30 ccm 1 n. überschüssige Schwefelsäure, der Schwefelwasserstoffniederschlag in der Elektrolytflüssigkeit ist ziemlich stark.

	Versuch 179	Versuch 180
Angew. Cu:	0,0054 g	0,0048 g
Gef. „ :	0,0054 „	0,0048 „

Elektrolysendauer je 1 Stunde. Die Elektrolytflüssigkeit enthält insgesamt 30 ccm 3,5 n. Schwefelsäure. Sie zeigt mit Schwefelwasserstoff hernach geprüft wieder Gelbfärbung und dann wieder einen kleinen Niederschlag von Kupfersulfid. Dass die Resultate trotzdem theoretisch sind, hat jedenfalls wieder die gleiche Ursache wie vorher.

Die letzten Versuche zeigten also, dass die Anwesenheit grosser Kupfermengen auf der Kathode bei einem gleichzeitigen Ueberschuss von Schwefelsäure die quantitative Ausfällung kleiner Kupfermengen an einer solchen Elektrode verhindert.

In Wirklichkeit ist aber dieser Umstand der normale Fall der Elektrolyse grosser Kupfermengen, wobei sich ja die letzten kleinen Kupferteilchen an der Hauptkupfermenge bei Vorhandensein überschüssiger freigewordener Schwefelsäure abscheiden sollen. Diese Versuche zeigen uns also, dass in diesen Umständen bei Elektrolysen grosser Kupfermengen unter normalen Bedingungen die Ursache für die unvollständige Abscheidung zu suchen ist.

Versuche unter Zugabe von Alkohol zur Zerstörung eventuell sich bildender Perschwefelsäure.

Der Grund für die Unvollständigkeit der Kupferfällung wurde auch darin gesucht, dass eventuell im Laufe der Elektrolyse sich bildende Perschwefelsäure daran schuld sei. Um deren eventuellen Einfluss zu vernichten, wurde bei den folgenden Versuchen gegen Schluss der Elektrolyse Alkohol zur Elektrolytflüssigkeit gegeben. Sonst wurden die Versuche unter normalen Bedingungen ausgeführt.

	Versuch 181	Versuch 182
Angew. Cu:	0,2208 g	0,2520 g
Gef. „ :	0,2204 „	0,2516 „

Dauer der Elektrolysen 2, bezw. 2 $^1/_2$ Stunden, nach 1, bezw. 2 Stunden wurden 10, bezw. 20 ccm Alkohol dazugegeben; die Elektrolytflüssigkeiten enthalten wieder kleine Kupfermengen.

Versuch 183

Abgew. Cu:	0,3266 g
Gef. „ :	0,3258 „

Elektrolysendauer 3 Stunden. Nach 2 $^1/_2$ Stunden wurden 20 ccm Alkohol dazugegeben. In der Elektrolytflüssigkeit finden sich wieder die gewöhnlichen kleinen Kupfermengen.

Diese Versuche zeigten, dass die eventuelle Bildung von Perschwefelsäure bezüglich der Unvollständigkeit der Kupferfällung keine Rolle spielt.

Versuche über die Abhängigkeit der Geschwindigkeit und Vollständigkeit der Fällung von der Schwefelsäurekonzentration.

Die bisherigen Elektrolysen waren, abgesehen von speziellen Fällen nach den Angaben W. Försters bei 0,2 n. Schwefelsäurekonzentration ausgeführt worden. Bei den nachfolgenden Versuchen wurde unter Beibehaltung des Volumens von 100 ccm und der normalen Kupfermenge von ca. 0,3 g, sowie der Temperatur von 80 Grad die Schwefelsäurekonzentration variiert.

$\frac{1}{10}$ n. Schwefelsäure-K. Versuch 184

Angew. Cu: 0,3285 g
Gef. „ : 0,3279 „

Elektrolysendauer 2 Stunden. Die Abscheidung des Kupfers erfolgt sehr langsam, erst nach $1\,^1/_4$ Stunden ist deutliche Rotfärbung der Kathode bemerkbar, doch ist das Kupfer schön hellrot. Die Elektrolytflüssigkeit enthält wieder kleine Kupfermengen.

$\frac{1}{5}$ n. Schwefelsäure-K. Versuch 185

Angew. Cu: 0,3683 g
Gef. nach 30 Min. „ : 0,2440 „
„ „ 60 „ „ : 0,3668 „
„ „ 120 „ „ : 0,3673 „

Gesamtelektrolysendauer 120 Minuten. Die Fällung wurde fraktioniert durchgeführt, um die Geschwindigkeit derselben zu ersehen. Nach 30 Minuten bei der ersten Unterbrechung ist die Kathode erst stellenweise rotgefärbt, die Elektrolytflüssigkeit selbst erst nach 60 Minuten entfärbt. Das abgeschiedene Kupfer ist etwas dunkelrot.

Die Elektrolytflüssigkeit gibt mit Schwefelwasserstoff wieder einen verhältnismässig starken Niederschlag.

1 n. Schwefelsäure-K. Versuch 186

Angew. Cu: 0,3487 g
Gef. „ : 0,3482 „

Elektrolysendauer 2 Stunden, das Kupfer beginnt sich rasch abzuscheiden, nach 15 Minuten ist schon die ganze Kathode rot gefärbt. Der Niederschlag ist schön hellrot, die Elektrolytflüssigkeit enthält wieder kleine Kupfermengen.

2 n. Schwefelsäure-K. Versuch 187

Angew. Cu: 0,3409 g
Gef. „ : 0,3404 „

Elektrolysendauer 2 Stunden, schon nach 5 Minuten ist die Kathode rot gefärbt, alles andere wie vorher.

2 n. Schwefelsäure-K. Versuch 188

	Angew. Cu:	0,3591 g
Gef. nach 30	Minuten „ :	0,3571 „
„ „ 60	„ „ :	0,3580 „
„ „ 120	„ „ :	0,3582 „

Elektrolysendauer im ganzen 120 Minuten. Das Kupfer beginnt sich wieder sehr rasch abzuscheiden, schon nach 30 Minuten ist die Flüssigkeit vollständig entfärbt. Das abgeschiedene Kupfer ist schön hellrot.

Die bisherigen Versuche haben gezeigt, dass mit steigender Schwefelsäurekonzentration der Beginn der Kupferabscheidung schneller eintritt und auch die Gesamtfällung rascher vor sich geht, wie besonders ein Vergleich von Versuch 188 mit Versuch 185 sehr deutlich zeigt.

5 n. Schwefelsäure-K. Versuch 189

Angew. Cu:	0,3057 g
Gef. „ :	0,3052 „

Elektrolysendauer 120 Minuten. Anfangs sehr starke Gasentwicklung. Schon nach 2 Minuten scheidet sich das Kupfer deutlich ab. Nach 1 Stunde ist die Gasentwicklung sehr schwach geworden. Das abgeschiedene Kupfer ist schön hellrot. Die Elektrolytflüssigkeit wurde nicht mehr geprüft.

10 n Schwefelsäure-K. Versuch 190

Angew. Cu:	0,3268 g
Gef. „ :	0,3259 „

Elektrolysendauer 120 Minuten. Es wurden die gleichen Beobachtungen wie bei den vorigen Versuchen gemacht.

20 n. Schwefelsäure-K.	Versuch 191	Versuch 192
Angew. Cu:	0,3227 g	0,3120 g
Gef. „ :	0,3102 „	0,2908 „

Dauer der Elektrolysen 2, bezw. 3 Stunden. Die Gasentwicklung ist sehr träge. Die Kathode wird zwar auch sehr bald rot gefärbt, die weitere Abscheidung geht aber nur sehr langsam vor sich und ist, wie das Resultat und die Untersuchung der Elektrolytflüssigkeit zeigte, ganz unvollständig.

Von beiden Versuchen wurden auch noch Proben der Elektrolytflüssigkeit nach der Elektrolyse auf etwaigen Gehalt an Perschwefelsäure und Wasserstoffsuperoxyd untersucht. So gaben 10 ccm Flüssigkeit von Versuch 191 deutliche Gelbfärbung mit Titansulfatlösung (Hinweis auf Wasserstoffsuperoxyd), bei Versuch 192 aber konnte dies nicht beobachtet werden. Dagegen wurden 5 ccm der Elektrolytflüssigkeit von Versuch 192 mit überschüssigem Eisenoxydulsalz von bekanntem Gehalt versetzt und der Ueberschuss mit $\frac{1}{10}$ n. Permanganatlösung zurücktitriert; auf diese Weise konnte aber für die 5 ccm Elektrolytflüssigkeit nur ein Minusverbrauch von 0,03 ccm Permanganatlösung festgestellt werden. (Abwesenheit von Perschwefelsäure.)

Also: Es bildeten sich sehr wenig oxydierende Substanzen, welche das Kupfer oxydieren und somit wieder leicht in Lösung halten könnten, um so weniger jedenfalls erst in verdünnten schwefelsauren Lösungen, in welchen die Elektrolysen gewöhnlich ausgeführt werden; daher war es auch bei den früheren Versuchen (Versuch 181—183) unmöglich unter Alkoholzugabe zur eventuellen Zerstörung von Perschwefelsäure eine vollständige Fällung zu erzielen.

Bezüglich der Geschwindigkeit der Fällung des Kupfers bei verschiedener Schwefelsäurekonzentration gilt: Mit wachsendem Schwefelsäuregehalt tritt sowohl der Zeitpunkt für den Beginn der Fällung schneller ein und wächst die Geschwindigkeit der Gesamtabscheidung; das günstigste Verhältnis liegt für die Geschwindigkeit der Fällung bei 2—5fach n. Schwefelsäurekonzentration; bei viel stärkerer Schwefelsäurekonzentration z. B. 20 n. ist natürlich die Fällung ganz unvollständig. Ausserdem haben die früheren Versuche mit kleinen Kupfermengen gezeigt, dass in diesem Fall das Kupfer sich sofort abzuscheiden beginnt, während bei den grossen Kupfermengen sich der Beginn der Fällung sehr lange bis zu einer Stunde verzögert. Beide Erscheinungen haben in der anfänglichen Bildung von Cupro-Ionen ihre gemeinsame Ursache.

Gesamtergebnis der Versuche zur quantitativen elektrolytischen Abscheidung des Kupfers aus schwefelsaurer Lösung.

Die Abscheidung des Kupfers aus schwefelsaurer Lösung ist viel sicherer als die Fällung aus salpetersaurer Lösung; denn:

1. sind die Resultate nicht um den theoretischen Wert stark schwankend, sondern konstant, bei grossen Kupfermengen allerdings immer zu niedrig,
2. konnte nie eine Platinabscheidung beobachtet werden. Die kleinen Schwefelwasserstoffniederschläge aus der Elektrolytflüssigkeit gaben nach dem Glühen und glatter Auflösung in Salzsäure nur Kupferreaktion.

Was nun die Methode selbst betrifft, so erhält man mit ihr bei der Elektrolyse grösserer Kupfermengen (von 0,3 g bis herab zu 0,06 g) mit einem Bleiakkumulator von zwei Volt Spannung konstant zu niedrige Resultate. Unter diesen Umständen bleiben die letzten Kupferteilchen in Lösung und lassen sich weder durch lange Elektrolysendauer, noch durch erhöhte Stromstärke, noch durch Aenderung des Fällungsvolumens oder der Säurekonzentration vollständig zur Abscheidung bringen. Nur von einer Kupfermenge von 0,2 g abwärts an erfolgt mit zum Schluss erhöhter Stromstärke von 1—1,3 Ampère (siehe Versuche 154 und 155) oder durch Nachfällung mit einer frischen Elektrode (siehe Versuch 163) eine quantitative Fällung, sowohl dem Resultate nach, als auch hinsichtlich der Reinheit der Elektrolytflüssigkeit. Doch nähern sich bei abnehmender Kupferkonzentration auch unter normalen Bedingungen (Spannung 2 Volt) die Resultate immer mehr dem theoretischen Werte und bei $\frac{1}{100}$ n. Kupferlösung ist die Ausfällung ebenfalls quantitativ (für praktische Zwecke natürlich schon bei etwas grösserem Kupfergehalt).

Während also F. Foerster noch bei 0,25 g Kupfer — die grösste Menge, mit welcher er Versuche anstellte — in 80 Minuten eine quantitative Fällung erhielt, konnten von mir

unter gleichen Bedingungen 0,3 g, ja selbst 0,2 g Kupfer in 120 Minuten nicht vollständig abgeschieden werden. (Siehe Versuche 135—142). Allerdings nähern sich auch hierbei nach längerer Elektrolysendauer von 3—4 Stunden die Resultate sehr dem theoretischen Wert (siehe Versuche 141 und 142), aber selbst bei 0,1 g Kupfer, welches Foerster in 45 Minuten quantitativ abscheidet, konnte ich nach 60 Minuten Elektrolysierens bei immer noch etwas zu niedrigem Werte mit Schwefelwasserstoff noch deutliche Spuren von Kupfer in der Elektrolytflüssigkeit nachweisen. (Siehe Versuche 123.)

Die Gründe für die Unvollständigkeit der Fällung bei grösseren Kupfermengen dürften folgende sein:

Zunächst ergaben die Versuche mit kleinsten Kupfermengen (Versuche 121—134) als wichtiges Resultat, dass eine quantitative Abscheidung von einer gewissen schwachen Kupferkonzentration der Lösung abhängig ist.

Ferner zeigen aber die Versuche 158 und 159 (Fällung bei 400 ccm Volumen), dass die Grösse der Kathode im richtigen Verhältnis zum Volumen der Elektrolytflüssigkeit stehen muss; ist die Kathode zu klein, so werden auch sehr verdünnte Kupferlösungen nicht vollständig gefällt, jedenfalls infolge zu geringer Bewegung der Flüssigkeit. In dieser Beziehung dürfte sogar die Platinschale als Kathode manchen Vorzug haben.

Schliesslich wurde gefunden, dass kleine Kupfermengen in dem Falle, wo vorher bereits grössere Kupfermengen auf der Elektrode niedergeschlagen worden waren, auf solcher Kathode bei gleichzeitiger Anwesenheit überschüssiger Schwefelsäure nicht vollständig abgeschieden wurden. Da nun bei dem normalen Verlauf einer Elektrolyse mit grossen Kupfermengen die gleichen Verhältnisse eintreten, so spielen diese Umstände hinsichtlich der Unvollständigkeit der Fällung jedenfalls eine wichtige Rolle (s. Versuche 176—180).

Eventuelle Bildung von Perschwefelsäure kann zur Erklärung der Unvollständigkeit der Fällung nicht herangezogen werden (s. Versuche 181—183).

Warum F. Foerster für die Elektrolyse gerade 0,2 n. Schwefelsäurekonzentration vorschreibt, ist, wenn nicht diese Bedingung für die gleichzeitige Trennung des Kupfers von anderen Metallen in Betracht kommt, nicht einzusehen; wie die Versuche unter Aenderung der Schwefelsäurekonzentration (s. Versuche 184—192) gezeigt haben, fällt das Kupfer bei 2 n. (ja selbst 5—10 n.) Schwefelsäurekonzentration noch ebenso vollständig und schön hellrot aus, zudem hat die Elektrolyse bei stärkerer Schwefelsäurekonzentration noch den Vorteil, dass der grösste Teil des Kupfers, wie es z. B. für technische Analysen zu einer quantitativen Bestimmung genügt, in viel kürzerer Zeit abgeschieden wird (s. Versuche 187 u. 188).

Was die Prüfung auf Vollständigkeit der Fällung betrifft, so erwiesen sich die von F. Foerster und Treadwell angegebenen Kennzeichen als unzuverlässig, wie auch die Probe mit einer Hilfselektrode:

1. Was über die Ungenauigkeit der Prüfung mit einer Platinhilfselektrode schon früher konstatiert wurde (s. Versuche von früher), gilt auch hier.

2. Der Vorschlag Treadwell's: „Von der vollständigen Ausfällung des Kupfers kann man sich leicht überzeugen durch Nachgiessen von etwas Wasser und Beobachten, ob an der neubenetzten Stelle des Kathodendrahtes noch Kupfer abgeschieden wird", ist auch nicht brauchbar, wohl aus demselben Grunde wie bei der Hilfselektrode (zu geringe Oberfläche).

3. Die Angabe Foerster's: „Wenn die Sauerstoffentwicklung an der Anode nicht mehr deutlich sichtbar abnimmt, dann ist die Elektrolyse nur noch etwa 10 Minuten fortzusetzen", ist bei grösseren Kupfermengen ebenfalls kein sicheres Kriterium, kann aber bei kleineren Kupfermengen ungefähr die Beendigung der Elektrolyse anzeigen.

Die einzig sichere Probe auf Vollständigkeit der Fällung ist die nachherige Prüfung der entsprechend konzentrierten Elektrolytflüssigkeit mit Schwefelwasserstoff. Foerster erwähnt nichts davon, dass er diese Probe gemacht hätte. Und doch vermag man so die kleinsten

wägbaren Kupfermengen nachzuweisen; bei Anwesenheit kleinster Kupfermengen färbt sich die Flüssigkeit beim Einleiten von Schwefelwasserstoff sofort gelb und setzt nach einigen Stunden Stehens einen schwarzbraunen Niederschlag ab; die quantitative Bestimmung selbst ist freilich oft ungenau. Für feine quantitative Analysen ist also bei Anwendung grösserer Kupfermengen die Schwefelwasserstoffprobe unerlässlich.

Unter Berücksichtigung dieser Umstände ist die elektrolytische Bestimmung des Kupfers aus schwefelsaurer Lösung sehr gut brauchbar; die Resultate sind unter Anwendung grosser Kupfermengen bei der Elektrolyse mit 2 Volt Spannung konstant etwas zu niedrig; der Fehler beträgt:

bei ca. 0,3 g Kupfer durchschn. 0,7 mg = 0,22 %
„ „ 0,15 „ „ „ 0,3 „ = 0,19 %
„ „ 0,05 „ „ „ 0,1 „ = 0,16 %

Erst bei kleineren Kupfermengen als die genannten Werte oder bei etwas grösseren Kupfermengen durch erhöhte Stromstärke und längere Elektrolysendauer werden theoretisch richtige Resultate erhalten.

Schluss:

Vergleich der geprüften Kupferbestimmungsmethoden hinsichtlich ihrer Genauigkeit und Verwendbarkeit.

Im nachfolgenden sollen noch kurz die soeben geprüften Methoden zur gewichtsanalytischen Bestimmung des Kupfers hinsichtlich ihrer Genauigkeit, Empfindlichkeit und praktischen Verwendbarkeit miteinander verglichen werden.

Zunächst eine Bemerkung über die zu den einzelnen Bestimmungen nötige Zeitdauer: Befindet sich die Analyse in dem Zustand, dass die notwendigen Apparate hergerichtet, die vorbereitenden Wägungen gemacht sind, und das Ausgangsmaterial bereits als fällbare Lösung vorhanden ist, so beträgt die Zeitdauer für eine quantitative Bestimmung aus 100 ccm Lösung $\frac{1}{10}$ n. Kupferkonzentration (ungefähr):

a) Nach dem Abröstverfahren: 4 Std. (6 Std.)
b) „ der Rose-Methode: 4 „ (5 „)
c) „ „ Alkali-Methode: 6 „ (7 „)
d) „ „ elektrolyt. Methode: 2 „

(Die in Klammern beigesetzten Zahlen bezeichnen die für eine eventuelle Kontrollwägung nötige Zeitdauer.)

Am schnellsten lässt sich also die elektrolytische Kupferbestimmung ausführen, dann folgen das Abröstverfahren und die Rose-Methode, am längsten dauert die Bestimmung mit Alkali. Zur Bestimmung kleinerer Kupfermengen ist natürlich die erforderliche Zeitdauer bei allen Methoden mehr oder weniger kürzer. — Allerdings haben das Abröstverfahren und die Bestimmung mit Alkali den Nachteil, dass zu einer feinen Bestimmung eine Rektifikation des Resultates bezüglich der Schwefelsäure bezw. der Kieselsäure ausgeführt werden muss, was freilich bei grösseren Kupfermengen auch bei der elektrolytischen Methode der Fall ist (mit H_2S).

Was nun die Genauigkeit und Empfindlichkeit der einzelnen Methoden betrifft, so sollen auch hier zunächst nur die Bestimmungen mit grossen Kupfermengen, nämlich auch wieder 100 ccm $\frac{1}{10}$ n. Kupferlösung, miteinander verglichen werden. Die Resultate differieren vom theoretischen Wert durchschnittlich:

a) Beim Abröstverfahren:
Ohne Rekt. + 0,3 mg = + 0,08%, nach R. – 0,1 mg = – 0,03%

b) Bei der Rose-Methode:
Ohne Rekt. i. Durchschnitt ± 0,5 mg ± 0,12% (Grenz-Wert ± 1,3 mg = ± 0,3%).

c) Bei der Alkali-Methode:
Ohne Rekt. + 0,3 mg + 0,08%, nach R. – 0,3 mg – 0,06%.

d) Bei der elektrolytischen Methode:
Ohne Rekt. – 0,7 mg – 0.22%, nach R. die richtigen Werte.

Also: Sehr genaue Bestimmungen lassen sich sowohl ohne Rektifikation als mit Rektifikation nach dem Abröstverfahren und dann durch die Bestimmung mit Alkali ausführen; beide Methoden geben ohne Rektifikation konstant etwas zu hohe Resultate, nach der Rektifikation fast theoretische, eher etwas

zu niedrige Werte. Dann erst folgt an Genauigkeit die Foerster'sche elektrolytische Kupferbestimmung, bei welcher immer eine Nachfällung mit Schwefelwasserstoff auszuführen ist. Die Rose'sche Methode aber leidet an dem Fehler, dass sie keine konstanten, sondern schwankende und daher immer unsichere Resultate liefert.

Wenn es sich aber um die Bestimmung kleiner Kupfermengen handelt, so liefert die elektrolytische Abscheidung aus schwefelsaurer Lösung die genauesten Resultate, nämlich fast immer theoretische Werte. Bei den anderen Methoden dagegen werden mit abnehmender Kupferkonzentration die prozentischen Fehler immer grösser. Nach dem Abröstverfahren und auch mit Alkali lassen sich doch auch kleine Kupfermengen noch ganz gut bestimmen.

Sonstige Nachteile und Vorteile der einzelnen Methoden sind: Hat man Kupfer mit Schwefelwasserstoff gefällt, so wird man jetzt zu seiner Bestimmung wohl immer das Abröstverfahren anwenden, welches sich gegenüber der Rose'schen Methode mit ihrer Umständlichkeit der Apparatur und den schwankenden Resultaten durch Einfachheit und Genauigkeit auszeichnet. Ist man nicht gezwungen, mit Schwefelwasserstoff das Kupfer auszufällen, so kann man, abgesehen von der etwas längeren Zeitdauer, ebenso gut die Bestimmung mit Alkali ausführen. Die elektrolytische Bestimmung in salpetersaurer Lösung entspricht hinsichtlich ihrer Genauigkeit nicht entfernt den Erwartungen, die man an sie zu stellen gewohnt ist; die elektrolytische Bestimmung nach Foerster ist abgesehen davon, dass sie nur in schwefelsaurer Lösung ausgeführt werden kann, sehr gut. Sieht man überhaupt von der elektrolytischen Bestimmungsmethode ab, so dürfte gegenüber den anderen Methoden das Abröstverfahren wegen seiner Genauigkeit und der leichten Art der Rektifikation des Resultates den Vorzug verdienen.

Anhang.

Bestimmungen des Wassergehaltes des Kupfervitriols und seiner Dissoziationstemperatur.

Versuche zur Bestimmung von Kupfer als Sulfat.

Bekanntlich soll der Kupfervitriol bei 100 Grad vier Moleküle Wasser verlieren, das fünfte Molekül aber geht nach älteren Angaben bei ca. 250 Grad fort, nach neueren Untersuchungen jedoch ist dazu wenigstens eine Temperatur von 350 Grad notwendig.

Ladenburg[1]) sagt: das wasserfreie Kupfersulfat erhält man durch Erhitzen des wasserhaltigen Salzes auf 230 Grad; der Kupfervitriol verwittert an trockener Luft, indem er zwei Moleküle Wasser verliert, wird er längere Zeit auf 100 Grad erhitzt, so gibt er noch zwei Moleküle Wasser ab, das letzte Molekül Wasser erst bei 230 Grad.

1874 hat Hampe[2]) sogar seine Atomgewichtsbestimmungen des Kupfers auf das bei 250—270 Grad getrocknete Kupfersulfat aufgebaut, das er für völlig wasserfrei hielt.

Die neueren Untersuchungen dagegen führten bezüglich des völligen Wasserverlustes des Kupfervitriols zu wesentlich anderen Resultaten.

1884 schreibt Baubigny[3]) bezüglich der Darstellung des wasserfreien Salzes: „Um sicher zu sein, dass man ein neutrales Salz erhält, benützt man zur Erhitzung am besten ein Schwefelbad; es sollen nämlich die Sulfate aller Metalle (nicht versucht bei Gold und Platin) diese Temperatur ohne Zersetzung ertragen und auch alle einen Ueberschuss von freier Schwefelsäure völlig abgeben.“ — Es wurde reiner Kupfervitriol drei Stunden auf 440 Grad erhitzt, darnach betrug sein Gewicht 4,0220 g und blieb auch nach weiterem zehnstündigen Erhitzen konstant.

1892 hat T. W. Richards[4]) bei seiner „Untersuchung über das Atomgewicht des Kupfers“ auch eingehende Versuche

[1]) Ladenburg, Handwörterbuch der Chemie.
[2]) Siehe Näheres bei Richards.
[3]) Zeitschr. f. anal. Chemie, **23**, 289.
[4]) Zeitschr. f. anorg. Chemie, **1**, 150.

über den völligen Wasserverlust des Kupfervitriols angestellt, die wichtigste hier einschlägige Arbeit. Ein erster Versuch zeigte ihm, dass das sogenannte wasserfreie Sulfat von Hampe $\frac{17}{100}$ % seines Gewichtes verliert, wenn es auf 365 Grad erhitzt wird. Drei weitere Versuche führten zu dem übereinstimmenden Resultate, dass der Kupfervitriol bei 260 Grad 35,96 %, bei 360 Grad 36,07 % Wasser verliert. Fernere Versuche erwiesen, dass Kupfersulfat zwischen 360—400 Grad nicht wesentlich an Gewicht verliert. Endlich deutete das Ergebnis weiterer Versuche auf die Schlussfolgerung hin, dass der Kupfervitriol etwa 0,12 % seines Kristallwassers zurückbehält, selbst wenn er auf 400 Grad erhitzt wurde. Diese letzte Spur Wasser wird erst abgegeben, wenn sich das Kupfersulfat selbst schon zu zersetzen beginnt.

1894 hat G. Hinrichs (St. Louis Mo.)[1]) diese Richards'schen Versuche kritisiert und kam zu der Meinung, dass dessen Bestimmungen sich in den Vordergrund aller Atomgewichtsbestimmungen des Kupfers stellen, wenn er sich mit einem Wasserverlust des Vitriols von 36,07 % begnügte und nicht auf die Irrjagd nach mehr Wasser ausginge.

1909 hat Wanjukow[2]) Untersuchungen über die Zersetzung des Kupfervitriols im trockenen Luftstrom angestellt.

1910 schreibt K. Friedrich[3]): Die Austreibung des Wassers aus dem Kupfervitriol dürfte bei ca. 350 Grad beendigt sein.

1910 bestimmte sogar Recoura[4]) das Kupfer als wasserfreies Sulfat quantitativ; auf diese Versuche soll später noch näher eingegangen werden.

Die Wasserbestimmung des Kupfervitriols ist nicht nur von allgemein chemischem Interesse und grosser Bedeutung für die Atomgewichtsbestimmung des Kupfers, sondern die getrennte Bestimmung der ersten vier Moleküle Wasser und dann des fünften Moleküls wird auch als beliebtes Uebungsbeispiel in chemischen Laboratorien gegeben. Aus diesen

[1]) Zeitschr. f. anorg. Chemie, **5**, 293.
[2]) Chem. Zentralblatt, J. 1909, II, S. 1124.
[3]) „ „ J. 1910, II, S. 1001.
[4]) Desgleichen, S. 1563. (Original: Bull. Soc. Chem. de France VII.)

Gründen wurde bei den nachfolgenden Versuchen ein besonderer Wert auf eine genaue Bestimmung der ersten vier Moleküle Wasser gelegt, dann aber wurden auch noch einige Bestimmungen bezüglich des Gesamtwassergehaltes und der beginnenden Dissoziation des Kupfervitriols ausgeführt.

Zunächst zeigte ein Versuch, dass das Salz bei stundenlangem Stehen an der Luft bei gewöhnlicher Temperatur keine Gewichtsveränderung erleidet. Der Versuch wurde so ausgeführt, dass 0,8730 g Kupfervitriol fein pulverisiert und auf einem Uhrglas fein verteilt, unbedeckt, aber geschützt, im Wägezimmer stehen gelassen und nach 1, $2^1/_2$, 4, 7, 24 Stunden gewogen wurde, ohne Gewichtsveränderung. Auch E. Murmann[1]) fand, dass Kupfervitriol direkt in Tiegeln lufttrocken gewogen und zur Kontrolle am nächsten Tage nochmals gewogen, dasselbe Gewicht zeigt.

Die nachfolgenden Versuche wurden nun im allgemeinen so ausgeführt, dass der auch zu allen früheren Versuchen verwendete, reinste Kupfervitriol — ungefähr das $\frac{1}{100}$ n. Gewicht — in einer Achatreibschale fein pulverisiert und dann wie früher direkt in einen Rose'schen Porzellantiegel zur Wasserbestimmung eingewogen wurde. Dieselbe wurde bei nicht bedecktem Tiegel bis zu einer Temperatur von 360 Grad in einem asbestierten Aluminiumthermostat (mit Thermometer) ausgeführt, für alle höheren Temperaturen aber in einem elektrischen Ofen, dessen Temperatur durch einen Rheostaten innerhalb enger Grenzen von 10—20 Grad regulierbar war; die erforderliche Temperatur wurde jeweils vor und nach der Bestimmung mittels eines geaichten Thermoelementes genau konstatiert. Nach dem Erkalten der Proben im Exsikkator wurden wegen der Hygroskopizität des teilweise oder ganz wasserfreien oder auch schon in Zersetzung begriffenen Salzes die Wägungen nach bereits vorher aufgelegten Gewichten möglichst rasch ausgeführt. Dabei wurde noch darauf gesehen, dass die einzelnen Wägungen immer möglichst nach gleichen Zeiten (ca. $1^1/_4$ Stunden) nach dem Einstellen des erhitzten Tiegels in den Exsikkator ausgeführt wurden.

[1]) Monatshefte für Chemie, **17**, 697 (1896).

a) Versuche zur Bestimmung der ersten vier Moleküle Kristallwasser.

Temp.	Zeit	Versuch 193 Ang. Kupfervitriol 1,2637 g	%	Versuch 194 Ang. Kupfervitriol 1,2752 g	%
für 110—120°		ber. 0,3647 „ 4 H_2O	28,86	ber. 0,3680 „ 4 H_2O	28,86
120°	45 Min.	gef. 0,3561 g		gef. 0,3551 g	
120°	45 „	0,3619 „		0,3659 „	
120°	60 „	0,3628 „		0,3662 „	
120°	60 „	0,3627 „	28,70	0,3663 „	28,72
für 250—260°		ber. 0,0912 g 5 H_2O	7,21	ber. 0,0920 g 5 H_2O	7,21
250°	60 Min.	gef. 0,0905 g		gef. 0,0910 g	
250°	45 „	0,0910 „		0,0917 „	
250°	30 „	0,0911 „	7,20	0,0920 „	7,21
Gesamtwasser		ber. 0,4559 g	36,07	ber. 0,5500 g	36,07
für 250—260°		gef. 0,4538 „	**35,90**	gef. 0,4583 „	**35,93**

Schon diese beiden Orientierungsversuche zeigen, dass weder bei 120 Grad die vier ersten Moleküle Wasser weggehen, noch bei 250 Grad der Kupfervitriol sämtliches Wasser verliert. Doch sind diese Versuche noch nicht als exakt zu bezeichnen, da in Zukunft noch besonderes Gewicht auf das Glühen bis zur Gewichtskonstanz und auf ein vorsichtiges Wägen gelegt werden musste (aus letzterem Grunde sind wohl auch die gefundenen Prozentzahlen für den Wasserverlust zu hoch gegenüber späteren Versuchen).

Temp.	Zeit	Versuch 195 Ang. Kupfervitriol 1,3876 g	%	Versuch 196 Ang. Kupfervitriol 2,1027 g	%
für 110—120°		ber. 0,4004 „ 4 H_2O	28,86	ber. 0,6068 „ 4 H_2O	28,86
120°	3 Std.	gef. 0,3973 g		gef. 0,6026 g	
120°	1 „	0,3973 „		0,6026 „	
120°	3 „	0,3973 „		0,6028 „	
120°	1 „	0,3975 „		0,6029 „	
120°	4 „	0,3975 „	**28,65**	0,6030 „	**28,68**

Temp.	Zeit	Zu Versuch 195 Aug. Kupfervitriol 1,3876 g	%	Zu Versuch 196 Ang. Kupfervitriol 2,1027 g	%
für 110—120 °		ber. 0,4004 „ 4 H_2O	28,86	ber. 0,6068 „ 4 H_2O	28,86
150 °	2 Std.	gef. 0,3980 g		gef. 0,6037 g	
150 °	2 „	0,3987 „		0,6045 „	
150 °	2 „	0,3987 „		0,6045 „	
150 °	4 „	0,3990 „		0,6048 „	
150 °	4 „	0,3989 „	28,76	0,6047 „	28,76 [5]
180 °	3 Std.	gef. 0,3993 g	28,86	gef. 0,6057 g	28,86
180 °	3 „	0,4010 „		0,6082 „	
180 °	3 „	0,4110 „		0,6216 „	
—	—	—		—	
—	—	—		—	
180 °	3 „	0,4750 „	$4^3/_4 H_2O$	0,7180 „	$4^3/_4 H_2O$
180 °	3 „	0,4767 „		0,7204 „	
180 °	3 „	0,4782 „		0,7228 „	
—	—	—		—	
220 °	3 Std.	gef. 0,4926 g		gef. 0,7470 g	
250 °	3 Std.	gef. 0,4978 g	35,87	gef. 0,7570 g	35,91
		ber. 0,5005 „ 5 H_2O	36,07	ber. 0,7585 „ 5 H_2O	36,07

Die beiden Versuche ergaben einmal, dass der Kupfervitriol beim Erhitzen auf 120 Grad durchschnittlich erst 28,66 % Wasser verliert und selbst bei 150 Grad erst 28,76 % Wasser abgibt. Erst bei weiterem Erhitzen auf 180 Grad wird der theoretische Wert von 28,86 % erhalten. Die beiden Proben wurden dann 44 Stunden mit je dreistündiger Unterbrechung, wobei immer wieder gewogen wurde, weiter erhitzt und dabei eine fortschreitende ziemlich gleichmässige Abnahme konstatiert. In der Literatur fand sich nämlich folgende Angabe: „Vom Kupfervitriol gehen bei 180 Grad $4^3/_4$ Moleküle Wasser fort, bei 360 Grad der Rest.“ [1]) — Die beiden Versuche zeigen aber, dass zunächst bei langem Erhitzen auf 180 Grad (56 Stunden) zwar $4^3/_4$ Moleküle Wasser fortgehen, dass aber bei dieser Temperatur und nach diesem Wasserverlust keine

[1]) Gmelin-Kraut, Handb. d. anorg. Chemie, und Latschinoff, 1888, russ. phys. Ges.

Konstanz eintritt, sondern auch weiterhin die Abnahme gleichmässig erfolgt. Den beiden Bestimmungen bei 220 Grad und 260 Grad ist, da nicht zur Konstanz erhitzt wurde, nur vergleichender Wert beizumessen. Nach dem Erhitzen auf 250 Grad löst sich der rein weisse Rückstand beider Proben schon in kaltem Wasser schnell und vollständig klar auf, hat also noch keine Schwefelsäure verloren.

		Versuch 197		Versuch 198	
Temp.	Zeit	Ang. Kupfervitriol 1,2972 g	%	Ang. Kupfervitriol 1,2673 „	%
für 110—120°		ber. 0,3743 „ $4\,H_2O$	28,86	ber. 0,3657 „ $4\,H_2O$	28,86
170°	3 Std.	gef. 0,3718 g		gef. 0,3631 g	
170°	3 „	0,3718 „		0,3631 „	
170°	3 „	0,3727 „		0,3640 „	
170°	3 „	0,3726 „		0,3638 „	
170°	3 „	0,3728 „	**28,74**	0,3641 „	**28,73**

Nach 15 stündigem Erhitzen auf 170 Grad verliert also der Kupfervitriol noch nicht ganz seine vier Moleküle Wasser.

		Versuch 199		Versuch 200	
Temp.	Zeit	Ang. Kupfervitriol 1,2431 g	%	Ang. Kupfervitriol 1,2651 g	%
für 110—120°		ber. 0,3587 „ $4\,H_2O$	28,86	ber. 0,3651 „ $4\,H_2O$	28,86
160°	3 Std.	gef. 0,3557 g		gef. 0,3615 g	
160°	3 „	0,3556 „		0,3619 „	
160°	3 „	0,3558 „		0,3619 „	
160°	3 „	0,3563 „		0,3621 „	
160°	3 „	0,3564 „	28,67	0,3621 „	28,63
170°	3 „	gef. 0,3566 g		gef. 0,3624 g	
170°	3 „	0,3568 „		0,3627 „	
170°	3 „	0,3568 „		0,3626 „	
170°	3 „	0,3570 „	28,70	0,3629 „	28,70
180°	3 „	gef. 0,3572 g		gef. 0,3630 g	
180°	3 „	0,3577 „		0,3637 g	
180°	3 „	0,3579 „		0,3641 „	
180°	3 „	0,3587 „	28,86	0,3651 „	28,86
180°	3 „	0,3605 „		0,3682 „	

Diese beiden Versuche zeigten zunächst wieder, dass erst durch ein mehrstündiges Erhitzen auf 180 Grad der theoretische Wert der vier Moleküle Wasser zu erreichen ist, wobei aber dann keine Gewichtskonstanz eintritt. Auffallend ist, dass diesmal bei 160 Grad durchschnittlich erst 28,65 % Wasser weggingen, während bei den Versuchen 195 u. 196 bei der gleichen Temperatur bereits 28,76 % Wasser fortgingen. Es scheint dies daher zu kommen, dass bei diesen Versuchen 195 u. 196 die Proben vor dem Erwärmen auf 150—160 Grad schon 12 Stunden auf 120 Grad erhitzt worden waren, während bei den letzten beiden Versuchen sofort auf 160 Grad erhitzt wurde; eine „Vorerhitzung" scheint bei folgendem höheren Erhitzen den Wasserverlust zu beschleunigen, bezw. hinaufzuschrauben.

		Versuch 201		Versuch 202	
Temp. für 110—120 °	Zeit	Ang. Kupfervitriol 1,3010 g ber. 0,3754 „ 4 H_2O	% 28,86	Ang. Kupfervitriol 1,2495 g ber. 0,3606 „ 4 H_2O	% 28,86
170 °	3 Std.	gef. 0,3728 g		gef. 0,3580 g	
170 °	3 „	0,3732 „		0,3583 „	
170 °	3 „	0,3732 „		0,3584 „	
170 °	3 „	0,3734 „		0,3584 „	
170 °	3 „	0,3736 „		0,3586 „	
170 °	3 „	0,3735 „	28,72	0,3585 „	28,70
180 °	3 Std.	0,3735 g		0,3586 g	
180 °	3 „	0,3736 „		0,3586 „	
180 °	3 „	0,3741 „		0,3595 „	
180 °	3 „	0,3746 „		0,3601 „	
180 °	3 „	0,3748 „	28,86	0,3613 „	28,86
180 °	3 „	0,3756 „		0,3621 „	
180 °	3 „	0,3777 „		0,3658 „	

Diese beiden Versuche stimmen hinsichtlich ihrer Resultate völlig mit den beiden vorhergehenden Versuchen überein.

		Versuch 203		Versuch 204	
Temp.	Zeit	Ang. Kupfervitriol 1,1925 g	%	Ang. Kupfervitriol 1,2550 g	%
für 110—120°		ber. 0,3441 „ $4 H_2O$	28,86	ber. 0,3622 „ $4 H_2O$	28,86
170°	3 Std.	gef. 0,3421 g		gef. 0,3598 g	
170°	3 „	0,3423 „		0,3603 „	
170°	3 „	0,3423 „		0,3603 „	
170°	3 „	0,3423 „	28,71	0,3604 „	28,72
180°	3 Std.	gef. 0,3425 g		gef. 0,3606 g	
180°	6 „	0,3433 „ je	28,86	0,3616 „ je	28,86
180°	6 „	0,3471 „		0,3667 „	

Resultat also wie vorher.

Diese Versuchsreihe über die Bestimmung der vier ersten Moleküle Kristallwasser im Kupfervitriol hat ergeben, dass der Kupfervitriol bei 120 Grad keineswegs seine ersten 4 Moleküle Wasser vollständig verliert, sondern durchschnittlich nur 28,66 % gegenüber dem theoretischen Wert von 28,86 %. Hier, wie auch beim Erhitzen auf 170 Grad wurden nach 12stündigem Erhitzen durchaus keine konstanten Werte erhalten; aber auch bei 170 Grad verliert der Kupfervitriol ohne „Vorerhitzung“ (s. Vers. 197—204) durchschnittlich erst 28,72 % seines Kristallwassers. Wird dann weiter erhitzt auf 180 Grad, so wird nach durchschnittlich 12stündigem Erhitzen zwar der theoretische Wert von 4 Molekülen Wasser erhalten, dabei bleiben aber die Proben nicht konstant, sondern bei längerem Erwärmen beginnt sehr leicht das fünfte Kristallwasser fortzugehen.

Aus diesen Beobachtungen ergibt sich, dass eine genaue Bestimmung der 4 ersten Moleküle Kristallwasser in Kupfervitriol unmöglich ist. Will man aber doch eine annähernde Bestimmung derselben ausführen, so darf man auf keinen Fall bloss auf 120 Grad erhitzen — der Fehler beträgt hier durchschnittlich 0,2 % — sondern mindestens längere Zeit eben bis zur Konstanz auf 170 Grad, wobei dann der Fehler auch noch 0,15 % beträgt. Noch genauer, aber unsicherer würde die Bestimmung, wenn nach dem Erhitzen auf 170 Grad bis zur Konstanz noch einige Stunden (9—12 Std.) auf 180 Grad erhitzt wird oder jedenfalls schliesslich auch, indem gleich von vorneherein längere Zeit auf 180 Grad erhitzt wird.

b) Versuche zur Bestimmung des Gesamtwassergehaltes des Kupfervitriols und dessen beginnender Dissoziationstemperatur.

Temp.	Zeit	Versuch 205: Ang. Kupfervitriol 1,2927 g	%	Versuch 206: Ang. Kupfervitriol 1,2312 g	%
für 250—260°		ber. 0,4663 „ 5 H_2O	36,07	ber. 0,4441 „ 5 H_2O	36,07
250—260°	1Std.	gef. 0,4628 g		gef. 0,4396 „	
250—260°	1 „	0,4632 „		0,4409 „	
250—260°	1 „	0,4636 „		0,4416 „	
250—260°	1 „	0,4642 „		0,4421 „	
250—260°	1 „	0,4641 „	35,91	0,4424 „	35,91

Diese beiden Versuche stimmen hinsichtlich des Gesamtwasserverlustes des Kupfervitriols sehr gut mit den Versuchen 193 und 194 überein; fast den gleichen Wert erhielt man bei den beiden folgenden Versuchen. Sie alle zeigen uns, dass Kupfervitriol etwa fünf Stunden auf 250—260 Grad erhitzt durchschnittlich erst 35,92% Wasser verliert, also um ca. 0,14% weniger als der theoretische Wert verlangt. Es wäre allerdings nicht ausgeschlossen, dass durch Erhitzen und Wägen in längeren Zeiträumen diese Zahl noch etwas hinaufgeschraubt werden könnte, aber auf keinen Fall verliert der Kupfervitriol bei 260 Grad seinen gesamten Gehalt an Kristallisationswasser.

Temp.	Zeit	Versuch 207: Ang. Kupfervitriol 1,2374 g	%	Versuch 208: Ang. Kupfervitriol 1,2427 g	%
für 110—120°		ber. 0,3571 „ 4 H_2O	28,86	ber. 0,3586 „ 4 H_2O	28,86
110—120°	3Std.	gef. 0,3541 g		gef. 0,3556 g	
110—120°	1 „	0,3548 „		0,3563 „	
110—120°	1 „	0,3549 „		0,3559 „	
110—120°	1 „	0,3549 „		0,3563 „	
110—120°	1 „	0,3548 „	28,68	0,3564 „	28,68
250—260°	3Std.	gef. 0,4444 g		gef. 0,4464 g	
250—260°	1 „	0,4433 „		0,4464 „	
250—260°	1 „	0,4442 „		0,4465 „	
250—260°	1 „	0,4443 „	**35,91**	0,4465 „	**35,93**

Temp. für 250—260°	Zeit	Zu Versuch 207 ber 0,4464 g $5H_2O$	% 36,07	Zu Versuch 208 ber. 0,4483 g $5H_2O$	% 36,07
300—310°	2Std.	gef. 0,4444 g		—	
300—310°	2 „	0,4444 „		—	
350—360°	2Std.	gef. 0,4449 g		—	
350—360°	2 „	0,4456 „		—	
350—360°	2 „	0,4457 „	36,01	—	
410—420°	2Std.	gef. 0,4461 g		—	
410—420°	2 „	0,4465 „		—	
410—450°	2 „	0,4465 „	**36,07** (theor. Wert)	—	
450—460°	2Std.	gef. 0,4468 g		—	
450—460°	2 „	0,4468 „		—	
510—520°	2Std	gef. 0,4478 g		—	
510—520°	2 „	0,4479 „		—	
510—520°	2 „	0,4480 „	36,20	(Gelb-Braunfärbung der Probe).	
600—610°	2Std.	gef. 0,4489 g		—	
600—610°	2 „	0,4506 „		—	
600—610°	2 „	0,4524 „		—	
600—610°	2 „	0,4542 „		—	

Beide Proben zeigen bei 120 und 250 Grad die gleichen Resultate wie bei den früheren Versuchen.

Als dann bei Versuch 207 weiter erhitzt wurde, konnte erst bei 410—420 Grad der theoretische Wert des gesamten Kristallisationswassers erreicht werden; dabei war die Farbe der Probe noch rein weiss. Bei 450 bis 460 Grad erfolgte wieder eine kleine Abnahme, d. h. als Wasser berechnet Zunahme, die Farbe ist noch unverändert, es scheint also auch bei dieser Temperatur noch keine Zersetzung des Kupfersulfates eingetreten zu sein.

Beim weiteren Erhitzen auf 510—520 Grad tritt wieder eine kleine, aber immerhin noch langsame Abnahme ein, jedoch färbt sich jetzt die Substanz gelb-braun, jedenfalls infolge Bildung eines basischen Salzes; die Zersetzung hat begonnen und geht nun von 610 Grad ab verhältnismässig rasch von statten.

Zuletzt wurde die Probe mit Wasser aufgenommen, löst sich aber darin weder bei gewöhnlicher Temperatur, noch nach 15 Minuten langem Kochen vollständig auf infolge Bildung eines basischen Salzes; auf Zusatz einiger Tropfen Schwefelsäure tritt jedoch sofort Lösung ein.

		Versuch 209		Versuch 210	
Temp.	Zeit	Ang. Kupfervitriol 1,2483 g	%	Ang. Kupfervitriol 1,2687 g	%
für 250—260°		ber. 0,4503 „ $5\,H_2O$	36,07	ber. 0,4577 „ $5\,H_2O$	36,07
250—260°	3 Std.	gef. 0,4481 g		gef. 0,4554 g	
250—260°	2 „	0,4481 „		0,4554 „	
250—260°	2 „	0,4484 „		0,4557 „	
250—260°	2 „	0,4483 „	35,92	0,4556 „	35,91
350—360°	2 Std.	gef. 0,4497 g		gef. 0,4568 g	
350—360°	2 Std.	0,4500 „		0,4574 „	
350—360°	2 „	0,4500 „		0,4573 „	
350—360°	1 „	0,4503 „		0,4576 „	
350—360°	1 „	0,4503 „	**36,07**	0,4576 „	**36,07**
410—420°	2 Std.	gef. 0,4503 „		gef. 0,4580 g	
410—420°	2 „	0,4506 „		0,4580 „	
410—420°	2 „	0,4506 „		0,4579 „	
ca. 450°	$1^1/_2$ Std.	gef. 0,4506 g		gef. 0,4581 g	
„ 450°	$1^1/_2$ „	0,4508 „		0,4582 „	
„ 450°	$1^1/_2$ „	0,4508 „	36,11	0,4583 „	36,12
ca. 480°	$1^1/_2$ Std.	gef. 0,4510 g		gef. 0,4584 g	
„ 480°	$1^1/_2$ „	0,4511 „		0,4585 „	
„ 480°	$2^1/_2$ „	0,4516 „		0,4593 „	
„ 480°	$2^1/_2$ „	0,4520 „		0,4590 „	
„ 480°	$2^1/_2$ „	0,4516 „		0,4590 „	
„ 480°	$2^1/_2$ „	0,4519 „		0,4590 „	
„ 480°	5 „	0,4520 „		—	

Diese beiden Versuche stimmen im allgemeinen mit Versuch 207 überein. Bei der Temperatur von 250 bis 260 Grad zeigen die Proben das gewöhnliche zu niedrige Resultat. Im Gegensatz zu Versuch 207 wurde hier der theoretische Wert für die fünf Moleküle Wasser

schon beim Erhitzen auf 350—360 Grad gefunden. Bei weiterem Erhitzen auf 420 Grad und 450 Grad lässt die Tatsache, dass die Farbe der Proben noch immer rein weiss bleibt, und die Abnahme nur sehr gering ist, darauf schliessen, dass bei dieser Temperatur auch noch Wasser und noch keine Schwefelsäure weggeht; nachgewiesen wurde dies allerdings nicht.

Bei 480 Grad, welche Temperatur bei Versuch 207 nicht eingeschaltet wurde, tritt dann bereits Zersetzung ein, indem die Proben — im Gegensatz zu der vorigen Gelb-Braunfärbung bei 510 Grad — sich allmählich deutlich grünlich färben. Dieses grünliche Salz scheint bei 480 Grad sehr beständig und wohl von bestimmter chemischer Zusammensetzung zu sein, worauf wenigstens seine Konstanz bei langem Erhitzen (Versuch 209) hindeutet. Die Proben lösen sich in heissem Wasser nicht mehr völlig auf, sondern erst auf Zugabe von Schwefelsäure.

Gesamtergebnis.

Wie schon zur Bestimmung der vier ersten Moleküle Wasser im Kupfervitriol nicht bloss auf 120 Grad, sondern längere Zeit mindestens auf 170 Grad erhitzt werden soll, so darf auch zur Bestimmung des Gesamtwassergehaltes des Kupfervitriols nicht bloss auf 260 Grad erhitzt werden — bei dieser Temperatur verliert er durchschnittlich erst 35,92 % Wasser (nach Richards 35,96 %) —, sondern es muss mindestens auf 350 bis 360 Grad erhitzt werden.

Diese Erfahrungen stehen in genauer Uebereinstimmung mit den Resultaten von K. Friedrich und T. W. Richards. Aber auch bei weiterem Erhitzen auf 450 bis 460 Grad scheint der Kupfervitriol, wie aus verschiedenen Erscheinungen vermutet werden kann, noch keine Schwefelsäure abzugeben, sondern noch die letzten Spuren von Wasser, nach den beiden letzten Versuchen ca. 0,05 %. Diese Beobachtungen stehen in Einklang mit den Versuchen von Baubigny, der zu seinen Atomgewichtsbestimmungen des Kupfers bei 440 Grad getrocknetes Sulfat benützte, sowie mit den Angaben von Richards, der aus seinen Versuchen den Schluss zog, „dass der Kupfervitriol etwa 0,12 % seines Kristallwassers

zurückbehält, selbst wenn er auf 400 Grad erhitzt worden war; diese letzten Spuren von Wasser gehen erst fort bei einer Temperatur, bei welcher sich das Salz selbst zersetzt.“ Demnach scheint auch die Kritik von Hinrichs, der vielfach von theoretischen Erwägungen ausgeht, doch nicht ganz berechtigt zu sein.

Die Dissoziationstemperatur des Kupfersulfates aber liegt sicherlich, wenn nicht noch niedriger, schon bei ca. 480 Grad, wobei sich das Salz grünlich färbt; da nun, wie die letzten Versuche zeigten, der Uebergang zu diesem Punkte nur sehr langsam und allmählich stattfindet, so dürfte sich auf dieser Basis eine Bestimmung des Kupfers als wasserfreies Sulfat nicht begründen lassen.

Dagegen wurden noch die Versuche geprüft, welche Recoura darüber anstellte, Kupfer als Sulfat auf einer ganz anderen Grundlage zu bestimmen, siehe die folgenden Versuche.

c) Versuche zur Bestimmung von Kupfer als Sulfat. (Nach Recoura.)

Wie schon Seite 91 kurz erwähnt, berichtet Recoura folgendes: „Wenn man eine neutrale Lösung von Kupfersulfat zur Trockene eindampft und dann das Salz im Trockenschrank einer Temperatur von 180 bis 200 Grad aussetzt, so verliert es nur schwierig die letzten Spuren von Wasser . . . aber ich habe gefunden, dass es sich nicht mehr so verhält, wenn man eine Kupfersulfatlösung verdampft, welche freie Schwefelsäure enthält, wenn auch nur in kleiner Menge. Nach sehr kurzer Zeit des Verweilens im Trockenschrank bei 180 bis 200 Grad enthält der Rückstand kein Wasser und keine Schwefelsäure mehr und bekommt ein konstantes Gewicht.“

Nach diesen Angaben nun wurden die Versuche folgendermassen ausgeführt: Kupfervitriol wurde in einer kleinen tarierten Platinschale abgewogen, mit einigen Kubikzentimeter Wasser und reiner rückstandfreier konzentrierter Schwefelsäure befeuchtet, dann in einem Porzellanthermostaten[1])

[1]) Zylinderförmiges Porzellangefäss, 15 cm hoch und 10 cm weit, mit Deckel, letzterer von zwei Oeffnungen durchbohrt, dessen eine zur Einführung des Thermometers, die andere zum Abzug der Gase diente.

eventuell nach vorhergehendem Erhitzen auf dem Sandbad, bei 180 bis 200 Grad erhitzt, bis keine Spur von Schwefelsäuredämpfen mehr wegging.

	Versuch 211	Versuch 212
Abg. $CuSO_4 \cdot 5 H_2O$:	1,2384 g	1,3380 g
$= CuSO_4$:	0,7917 „	0,8554 „

Die abgewogenen Proben wurden mit 4, bezw. 1 ccm Wasser und 4, bezw. 1 ccm Schwefelsäure versetzt und dann im Thermostaten auf 200 Grad erhitzt. Bei Versuch 211 ist nach fünf Stunden, bei Versuch 212 nach zwei Stunden die Entwicklung von Schwefeltrioxyddämpfen verschwunden. Dann wurde noch zwei, bezw. eine halbe Stunde weiter erhitzt und gewogen (I). Bei Versuch 212 wurde abermals noch zwei Stunden erhitzt und nochmals gewogen (II).

Gef. $CuSO_4$: (I):	0,7939 g	0,8574 g
(II):	— „	0,8565 „

Die Proben sind nach dem Erhitzen etwas grau geworden; besondere Vorsicht wurde beim Wägen angewendet.

	Versuch 213	Versuch 214
Abg. $CuSO_4 \cdot 5 H_2O$:	1,2591 g	1,2617 g
$= CuSO_4$:	0,8049 „	0,8066 „

Der Kupfervitriol wurde wie vorher mit Schwefelsäure und Wasser versetzt, diesmal aber zuerst auf dem Sandbad abgeraucht (in ca. 2 Stunden), und dann erst im Porzellanthermostaten bei 200 Grad erhitzt und dann so dreimal gewogen:

I. 2 Std.:	0,8086 g	1 Std.:	0,8083 g
II. 2 „ :	0,8082 „	1 „ :	0,8080 „
III. 2 „ :	0,8084 „	2 „ :	0,8078 „

Versuch 215

Abg. $CuSO_4 \cdot 5 H_2O$:	1,3070 g
$= CuSO_4$:	0,8355 „

Zuerst wurde wieder über dem Sandbad abgeraucht und dabei zum Schluss möglichst stark erhitzt (ca. 360 Grad) und

dann gewogen (I); hierauf wurde noch 1 Stunde bei 220 Grad im Thermostaten erhitzt (II):

Gef. $CuSO_4$: (I): 0,8388 g
(II): 0,8386 „

Die vorausgehenden Versuche zeigen, dass die Bestimmung von Kupfer als wasserfreies Sulfat nach dieser Methode doch zu niedrige Resultate gibt, sodass sie für eine genaue quantitative Bestimmung unbrauchbar ist.